Elektroanalytische Schnellmethoden

Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode

Von

Prof. Dr.-Ing. A. Fischer †

Vorsteher der Abteilung für allgemeine Chemie am Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde W.

Zweite, neubearbeitete und vermehrte Auflage

von

Prof. Dr. A. Schleicher

Privatdozent an der Technischen Hochschule, Aachen

Mit 45 Abbildungen und 136 Tabellen

STUTTGART
VERLAG VON FERDINAND ENKE
1926

MEINEM HOCHVEREHRTEN LEHRER

HERRN GEHEIMEN REGIERUNGSRAT

PROF. DR. DR.-ING. h. c. ALEXANDER CLASSEN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Vorwort zur ersten Auflage.

Das zeitgemäße Unternehmen des Herausgebers der Sammlung, „Die chemische Analyse“, bot mir eine willkommene Gelegenheit, das junge und an Erfolgen so reiche Spezialgebiet der elektroanalytischen Schnellmethoden ausführlich und vollständig darzustellen.

Eine genaue Darlegung der Beziehung zwischen Flüssigkeitsbewegung und Reaktionsgeschwindigkeit schien mir von Nutzen, da über die Wirkung der Elektroden- bzw. Elektrolytbewegung hie und da recht unklare Vorstellungen in der Fachliteratur zu Tage traten. Ich habe dabei den Versuch gemacht, die „schnelle“ und „langsame“ Elektrolyse in eine Beziehung zu bringen, die mir zur Demonstrierung der Wirkungsweise der Elektrolytbewegung besonders geeignet schien. Hierdurch wurde es notwendig, auch der allgemeinen Theorie der Elektrolyse einen nicht zu knappen Platz einzuräumen.

In dem praktischen Teile lag für mich die Gefahr vor, eigene Versuche zu eingehend und diejenigen anderer Chemiker zu kurz zu besprechen. Ich war bemüht, dieser Gefahr aus dem Wege zu gehen und möglichst alle Vorschläge zu berücksichtigen. Hierzu mußte die kürzeste Art der Darstellung, nämlich die durch „Tabellen“ gewählt werden. Dieselbe ist zugleich die präziseste. Eine Hervorhebung der empfehlenswerten bzw. von mir geprüften Verfahren findet sich am Schluß jeder Tabelle. Naturgemäß schieden hierbei diejenigen der beschriebenen Methoden aus, die zu einer pulverigen Metallabscheidung führen, da man an die Schnellmethoden bezüglich der Beschaffenheit der Niederschläge mindestens ebenso hohe Ansprüche zu stellen hat, wie an die langsamen Verfahren. Eine Beschreibung der elektrolytischen Gewichtsbestimmungen der Metalle als Amalgame wurde aus besonderen Gründen unterlassen.

Die Darstellung im Texte wurde im praktischen Teil auf ein Minimum beschränkt. Es war dies dadurch möglich, daß in dem apparativen Abschnitt die Ausführung der Schnellmethoden und Handhabung der Apparate allgemein besprochen ist. Bei dem Kapitel Apparatur selbst wurden die meisten der vorgeschlagenen Elektroden und Anordnungen abgebildet und schließlich eine Einteilung der Elektroden

nach bestimmten Typen getroffen. Die am Schluß behandelten praktischen Beispiele enthalten zum großen Teil eigene Erfahrungen.

Die gesamte, die Schnellmethoden betreffende Literatur ist bis Anfang des Jahres 1908 berücksichtigt und in eine Form gebracht, die dem der Sammlung vorgezeichneten Ziel möglichst nahe zu kommen sucht.

Die elektroanalytischen Schnellmethoden sind von Anfang an von manchen Seiten wegen der höheren Kosten der Apparate abgelehnt oder wenigstens abwartend betrachtet worden. Die Kostenfrage ist nach meinem Dafürhalten nicht maßgebend, da Zeit eben Geld ist. Ueberdies ist die Bestimmung der Alkalimetalle und alkalischen Erden neben den Halogenen nur bei bewegtem Elektrolyten ausführbar. Ebenso hat die Metall- bzw. Oxydabscheidung unter Beobachtung der Elektrodenpotentiale überhaupt nur einen Sinn bei bewegtem Elektrolyten, genau wie eine Potentialmessung allein. Daß sich übrigens die Technik der neuen Methode bereits weitgehend bemächtigt hat, geht daraus hervor, daß sich schon heute eine größere Zahl technischer Institute nachweislich damit beschäftigt.

Möge das vorliegende Buch nicht nur der Schnellmethode, sondern der Elektroanalyse überhaupt neue Freunde zuführen und dem Geist des Fortschritts gegen unberechtigten Konservativismus zum Sieg verhelfen.

Herrn Dr. Scheen bin ich für die mir gewidmete Unterstützung bei den Revisionen, die ich aus äußeren Gründen in größerem Maße in Anspruch nehmen mußte, zu Dank verpflichtet.

Besonderen Dank schulde ich außerdem dem Herausgeber der Sammlung, Herrn Dr. Margosches, für seine tatkräftige Hilfe bei den Korrekturen und der Anfertigung der Register.

Aachen, April 1908.

A. Fischer.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Es war A. Fischer nicht mehr vergönnt, die zweite Auflage seines Buches zu erleben. Ein Nierenleiden, welches er sich im Felde zuzog, hat seinem Leben im Dezember 1922 ein vorzeitiges Ende gesetzt und ein an Interesse und Anregungen reiches Wirken abgeschlossen.

Nur kurze Zeit hat er, nach einer vorübergehenden Tätigkeit in der Industrie, den Posten des Vorstehers der Abteilung für allgemeine Chemie am Staatl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde bekleidet.

Fischer hat mit Beendigung der ersten Auflage die Fragen elektroanalytischer Fällungen durchaus nicht etwa ruhen lassen, sondern sich weiter intensiv mit ihnen beschäftigt. So entstanden die Untersuchungen über Fällungen und Trennungen von Wolfram, Uran und Molybdän, welche in umfassender Weise in Angriff genommen wurden und auch, zum Teil erst nach dem Kriege, einen befriedigenden Abschluß fanden.

Diese und andere Arbeiten hat er teils selbst noch publiziert, teils neueren Auflagen von Classens „Quantitative Analyse durch Elektrolyse" zur Verfügung gestellt.

Es ist daher zu begrüßen, daß der Verlag Enke das Buch Fischers neu herausgeben läßt und so die Möglichkeit gibt, die Lebensarbeit desselben abgeschlossen darzustellen. Fischer war in den Fragen der Schnellelektroanalyse unbedingt führend, und wenn auch viele seiner Methoden nicht den erwünschten Eingang in die Praxis fanden und manche Erwartung enttäuscht wurde, so hat doch das Wesentliche seines Buches bleibenden Wert behalten.

In diesem Sinne bin ich, einem Vorschlag von Geheimrat Classen folgend, an die Neuauflage und Neubearbeitung herangetreten.

Ich habe mich bemüht, die „Schnellmethoden" auf den derzeitigen Stand unseres Wissens und unserer Erfahrungen auszubauen, ohne dabei in der Anordnung des Stoffes Wesentliches zu ändern.

Neu bearbeitet wurde der theoretische Teil in seinem ersten Abschnitt (A), so daß nun ein jeder ohne spezielle Anwendung der mathematischen Ableitungen, so wie sie in dessen zweiten Abschnitt (B) vorgenommen wird, in der Lage ist, die Bedingungen für die elektro-

analytischen Fällungen sich anzueignen. Eingefügt wurde ferner ein Abschnitt über das Material der Elektroden.

Im praktischen Teil sind die meisten der von A. Fischer selbst stammenden Fällungsbedingungen überprüft worden und auch diejenigen anderer Autoren, soweit das vorliegende Beobachtungsmaterial dazu drängte. Einige eigene Verbesserungen wurden ebenfalls aufgenommen.

Es sei an dieser Stelle noch ein Wort über die Wirtschaftlichkeit der Schnellmethoden gesagt.

Betrachtet man die elektroanalytischen Methoden vom Standpunkt der Wirtschaftlichkeit, welche Frage ja heute auch für Laboratorien gestellt wird, so ist hier zunächst zu sagen, daß in bezug auf die Stromausbeute keine Wirtschaftlichkeit besteht. Das ist in der Natur der Sache begründet, und wenn auch eine gute Methode zumeist auch gute Stromausbeuten liefert, so daß diese bewußt oder unbewußt den Forscher in der Bewertung leitet, so sinkt sie doch bei fast allen Methoden gegen Ende der Fällung ganz erheblich unter eine zulässige Rentabilität.

Dafür tritt aber ein anderer Faktor derselben günstig in den Vordergrund, nämlich die Zeitfrage. Die Schaffung der Schnellmethoden erfolgte höchstwahrscheinlich aus dem einfachen Streben nach Zeitersparnis, also mit dem Ziel, die langsame Fällung zu überholen und in der Erwartung, sie auch ganz zu ersetzen. Daß diese nicht erfüllt wurde, hat seinen Grund darin, daß eben die Kürze eines Verfahrens seine Wirtschaftlichkeit noch nicht ausmacht. In sehr vielen Fällen ist eine Dauerfällung, die einige Zeit, namentlich über Nacht, unbeaufsichtigt geht, zweckmäßiger als eine Schnellfällung, die den Ausführenden an der Apparatur festhält. So dienen denn auch die Schnellmethoden in erster Linie dem selbständigen Analytiker in Forschungs-, Untersuchungs- und Betriebslaboratorien und können nur dem erfahrenen und geübten Laboranten in die Hand gegeben werden. Es ist daher auch gar kein Nachteil für sie, wenn ihre Apparatur kompliziert ist und die Beobachtung mehrerer Meßinstrumente und die Betätigung mehrerer Schaltvorrichtungen erfordert. Der Zeitgewinnst wird in vielen Fällen die Kosten jener und die Entlohnung des höher besoldeten Angestellten einbringen.

Dem Bedürfnis nach Verfahren, welche Meßinstrumente ganz entbehrlich machen, werden die sogenannten Kurzschlußmethoden gerecht — sie sind auch aus diesem Grunde weitgehend in die neue Auflage mit eingenommen worden — doch verlangen sie in den meisten

Fällen den frisch auf maximale Spannung geladenen Akkumulator. Dort aber, wo seine Aufladung zur Vorbereitung der Analyse gehört, kann die Wirtschaftlichkeit in Frage gestellt werden und dürften Einrichtungen am Platze sein, die den Strom aus einer größeren Batterie entnehmen, wobei man unter Umständen auch einzelne Zellen abzweigen kann.

Die elektroanalytischen Schnellmethoden werden somit den Bedürfnissen der Praxis weitgehend gerecht, und da die Firmen, welche elektroanalytische Einrichtungen bauen und Apparate vertreiben, jahrelange Erfahrungen sammeln konnten, so steht ihrer weiteren Einführung in die oben genannten Laboratorien nichts entgegen.

Herrn Prof. Dr. A. Benrath möchte ich hier an erster Stelle für seine jederzeit gewährte ideelle wie materielle Unterstützung bei der Durchführung der Neuauflage sowie bei den hiermit verbundenen praktischen Arbeiten meinen herzlichsten Dank sagen.

In zweiter Linie bin ich Herrn Dr.-Ing. L. Toussaint für die stets bereite und unermüdliche praktische Mitarbeit, für die Gewissenhaftigkeit und rege Anteilnahme bei der Ausführung der Versuche zu Dank verpflichtet. Die Erhaltung dieser für mich wichtigen Arbeitskraft ist mir durch die geldliche Unterstützung auch von seiten der Justus-Liebig-Gesellschaft zu Förderung des chemischen Unterrichtes möglich geworden. Auch diese Hilfe möchte ich hier dankend erwähnen. Beim Lesen der Korrekturen wurde ich von Herrn Dr. H. Meckenstock dankenswerterweise unterstützt.

Die Literatur ist bis zur Mitte des Jahres 1926 berücksichtigt worden. Sollte ich die eine oder andere Arbeit oder Anregung über elektroanalytische Fällungen nicht erwähnt haben, so ist dies wohl auf die Unvollständigkeit der Berichterstattung, namentlich in den Kriegsjahren, zurückzuführen. Vielfach finden sich solche Anregungen in Arbeitsweisen, welche nach außen nicht auf die Anwendung des elektrischen Stromes schließen lassen. In solchen Fällen wäre ich den Herren Fachgenossen für eine Mitteilung sehr dankbar, wie ich auch jede mir aus diesen Kreisen zugehende Erfahrung zugunsten der Sache für eine etwaige neue Auflage verwenden werde.

Bezüglich der Text-Nomenklatur habe ich mich den Vorschlägen der deutschen Nomenklaturkommission für anorganische Chemie (Zeitschrift für angewandte Chemie, **38**, 713 (1925)) angeschlossen.

Aachen, im Oktober 1926.

A. Schleicher.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

Als Entdecker der Elektroanalyse ist Cruikshank zu betrachten, der im Jahre 1801 zuerst auf die Anwendbarkeit des galvanischen Stromes für die qualitative Analyse hingewiesen hat. Auf diese blieb die Anwendung des neuen Hilfsmittels bis Anfang der sechziger Jahre des verflossenen Jahrhunderts beschränkt, denn erst mit der im Jahre 1864 von Gibbs veröffentlichten Untersuchung über die Kupfer- und Nickelbestimmung durch Elektrolyse beginnt die große Reihe der Arbeiten in der quantitativen Analyse durch Elektrolyse.

So erschienen bald darauf die Methoden von Luckow, Fresenius und Bergmann, Smith und Classen.

Von den Wandlungen, welche die quantitative Elektroanalyse innerhalb eines Zeitraumes von mehr als 40 Jahren erfahren hat, verdienen hier die wichtigsten erwähnt zu werden.

Die Hauptaufgabe des neuen Wissenszweiges bestand anfangs in dem Auffinden geeigneter Elektrolyte zur Bestimmung einzelner Metalle ohne Rücksicht auf die Stromgrößen. So schritt man von der Benutzung der Mineralsäuren zu derjenigen der organischen Säuren der Fettreihe. Dazu gesellten sich später die komplexen Cyanid- und Oxalatlösungen. In neuerer Zeit geht das Bestreben dahin, nach Möglichkeit mit einfachen Salzlösungen, insbesondere den Sulfaten, auszukommen, was jedoch nicht allgemein durchführbar ist, da für die Wahl des geeigneten Elektrolyten in erster Linie die chemische Individualität des Metalles maßgebend ist[1]).

Die Möglichkeit, Metalltrennungen elektrolytisch vorzunehmen, wurde naturgemäß zuerst bei Gegenwart von Blei und Mangan erkannt, da diese, entgegen fast allen anderen Metallen, an der Anode sichtbar werden. Eine elektrolytische Scheidung von Metallen nach Analogie der Trennung durch Schwefelwasserstoff wurde erst später von Fall zu Fall entdeckt und geprüft. Die elektrolytische Bestimmung von Metalloiden gelang zuerst Vortmann im Jahre 1894 durch Anwendung von Silberanoden.

[1]) Vgl. A. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 136 (1907).

Von größtem Einfluß auf die Elektroanalyse war die Bemerkung von Kiliani (1883) über die Bedeutung der Spannung bei Elektrolysen, auf die sich die durch die Untersuchungen von Le Blanc veranlaßte, grundlegende Arbeit von Freudenberg (1893) über die Trennung von Metallen durch Variation der Spannung aufbaut.

Die Zahl der nach diesem Prinzip wirklich ausgeführten Metalltrennungen ist allerdings bisher noch klein geblieben und wird erst jetzt größer werden, wo man sich nicht mehr mit der Beobachtung der Klemmenspannung allein begnügt, sondern die Kathodenspannung selbst kontrolliert.

Auch die elektroanalytische Apparatur hatte naturgemäß verschiedene Umformungen durchzumachen. So sind eine Reihe von Elektrodenformen eingeführt worden. Auf die Mansfelder Elektroden folgten die Classensche Schalen- und Scheibenelektrode, und zu den massiven Elektroden überhaupt gesellten sich später die Netzelektroden (diejenigen von Küster, Paweck, Winkler, Hollard u. a.). Einige neuere Elektroden werden in Abschnitt III beschrieben.

Ebenso sind verschiedene Stromquellen in Benutzung genommen worden. Von der Anwendung der Primärelemente schritt Classen zur Benutzung kleiner Dynamomaschinen und schließlich zu derjenigen von Akkumulatoren. Geeignete Vorschaltwiderstände gestatteten es ferner, unter Ausschluß von Akkumulatoren eine Analyse an die üblichen Zentralspannungen anzuschließen. Die Thermosäule hat keine größere Anwendung als Stromquelle für die Elektroanalyse gefunden.

Seit dem Jahre 1903 hat nun die Elektroanalyse infolge Anwendung lebhaft bewegter Elektrolyte einen neuen Aufschwung genommen, da es dadurch gelang, die Dauer der meisten Metallfällungen auf weniger als 30 Minuten abzukürzen.

Eine allgemein gültige Angabe für die Dauer einer analytischen Metallreduktion durch den galvanischen Strom gibt es nicht. Bestimmend für dieselbe ist nur ausnahmsweise das Faradaysche Gesetz, da die Abscheidung der letzten Metallmengen bei weitem mehr Zeit beansprucht als die der anfänglich reduzierten.

Zur Beschleunigung der elektrolytischen Metallreduktion wurden verschiedene Vorschläge gemacht, die jedoch keine allgemeine Anwendung fanden. So empfahlen v. Klobukow[1]), Jordis[2]) und Wimmenauer[3]) ein langsames Rotieren der Scheibenanode und

[1]) v. Klobukow, Journ. f. prakt. Chem. N. F. **33**, 475 (1886), **40**, 121 (1889).

[2]) Jordis, Zeitschr. f. Elektrochem. **2**, 655 (1896).

[3]) Wimmenauer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **27**, 3 (1901).

stellten hierbei zugleich eine Verbesserung des Niederschlages fest. Ferner findet sich in Classens Elektroanalyse an verschiedenen Stellen nachgewiesen, wie eine höhere Temperatur die Metallfällungen beschleunigt. Jedoch überschritt man selten 70° [1]).

Daß eine höhere Stromdichte die Metallabscheidung zu einer schnelleren macht, war selbstverständlich. Doch war die obere Grenze der zulässigen Stromdichte bald erreicht durch den Eintritt einer pulverigen Abscheidung der Metalle.

Auch durch andere Elektrodenformen, besonders die Netzelektroden, suchte man die Metallfällungen infolge erleichterter Diffusion und Konvektion zu beschleunigen. Auch verringerte man den Widerstand des Bades durch möglichst geringen Abstand der Elektroden [2]). Alle diese Versuche führten jedoch nur zu unbedeutenden Verbesserungen der vorhandenen Methoden.

Die Aufgabe einer wirklich namhaften Abkürzung der Reduktionsdauer wurde in vollkommener Weise erst gelöst durch die Einführung intensiv bewegter Elektrolyte unter gleichzeitiger Wahl günstiger Bedingungen in bezug auf die Zusammensetzung des Elektrolyten, die Temperatur und Stromdichte. Von diesen Faktoren treffen naturgemäß nicht bei jeder Elektrolyse gleichzeitig alle zusammen, sondern je nach den Verhältnissen kann beispielsweise auch mit kleineren Stromdichten und hohem Säuregrad des Elektrolyten gearbeitet werden. Welche bedeutenden Erfolge durch die neue Arbeitsweise erzielbar sind, zeigt die Tabelle 1 [3]).

Tabelle 1.

Abzuscheidendes Metall: Art des dabei benutzten Elektrolyten:		Cu saure	Ni ammoniak-	Cd saure	Zn natronalkal.
		Sulfatlösungen			
Ruhender Elektrolyt	Abzuscheidende Menge in g	0,25	0,25	0,25	0,25
	Mindestzeit in Stunden	1 1/3	3/4	etwa 3	etwa 3
Lebhaft bewegter Elektrolyt	Abzuscheidende Menge in g	0,3	0,2	0,1	0,4
	Mindestzeit in Minuten	10	20	15	15

[1]) Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1897, 4. Aufl. S. 148—200.
[2]) Vergl. Richards und Bisbee, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 530 (1904).
[3]) F. Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen. 3. Aufl. 1922, S. 471.

I. Geschichtlicher Teil[1]).

Wie schon erwähnt, schlug N. v. Klobukow als erster im Jahre 1886 ein Bewegen des Elektrolyten zur Beschleunigung der Metallabscheidung vor. Da die Bewegung der Flüssigkeit durch Einblasen von Luft oder indifferenten Gasen zu unregelmäßig war und zu Verlusten führte, ließ er die scheibenartige, schwach gewölbte Anode mit Hilfe einer sehr unhandlichen Vorrichtung langsam rotieren. Er beschrieb 1889 die Versuchsanordnung, jedoch weder damals noch später irgendwelche Resultate.

E. Jordis benutzte 1896 zur Zinkfällung ebenfalls eine langsam rotierende Anode, um die Bildung eines Oxydrandes zu verhindern, wobei er gleichzeitig eine Beschleunigung der Ausfällung des Zinks konstatierte. A. Classen gedenkt in seinem Lehrbuche der Elektroanalyse (4. Aufl. 1897) an verschiedenen Stellen des günstigen Einflusses der Elektrolytbewegung auf die Dauer einer Fällung. So ist auf S. 109 des Buches der von Klobukow benutzte Apparat abgebildet und S. 168 die Elektrolytbewegung zur Beschleunigung der Kupferabscheidung empfohlen.

K. Wimmenauer läßt im Jahre 1901 die scheibenförmige Anode mit Hilfe eines kleinen Elektromotors rotieren, um eine Bildung von Wismutsuperoxyden an der Anode zu verhindern. Seine Versuchsanordnung findet sich in dem von E. F. Smith verfaßten Lehrbuch der Elektroanalyse (3. Aufl. 1902, S. 77) abgebildet. P. Denso benutzte unter Leitung von Foerster im Jahre 1903 bei der Zinkelektrolyse eine durch einen elektrischen Schellenmechanismus hervorgerufene oszillierende Bewegung der Spiralanode bei Verwendung der Winklerschen Netzkathode. Dieses Hilfsmittel ist zwar außerordentlich einfach, aber nicht ausreichend zur Erzielung einer vollkommenen Rührwirkung[2]).

Die genannten Vorschläge erstrecken sich ohne Ausnahme nur auf eine gelegentliche langsame Bewegung des Elektrolyten ohne gleichzeitige durchgreifende Aenderung der übrigen Versuchsbedingungen.

Eine intensive Bewegung des Elektrolyten mit Wahl passender Bedingungen treffen wir erst im Jahre 1903 an, in ihrer Wirkung und Bedeutung gleichzeitig an drei wissen-

---

[1]) Siehe auch R. Fresenius, Zeitschr. f. anorg. Chem. 81, 4 (1913).

[2]) Nach Mitteilung des Herrn Ingenieur Jul. Raacke (Aachen) wurde die gleiche Vorrichtung schon in den Jahren 1885 und 1886 von Herrn Ludwig Schröder (Köln) bei elektrochemischen Elektrizitätszählern angewandt.

schaftlichen Instituten unabhängig von einander erkannt. Es sind dies: in Europa das Classensche Institut an der Technischen Hochschule Aachen und in Nordamerika das von E. F. Smith geleitete John Harrison Laboratory der Pennsylvania-Universität, Philadelphia, sowie das unter der Leitung von F. A. Gooch stehende Kent Chemical Laboratory der Yale-Universität, Newhaven.

So benutzte R. Amberg, welcher bei der elektrolytischen Abscheidung von Palladium auf Schwierigkeiten stieß, auf Anregung von A. Classen im Jahre 1903 eine schnell rotierende Scheibenanode zur Palladiumelektrolyse unter gleichzeitiger starker prozentualer Erhöhung der Stromdichte und J. Köster eine schnell rotierende Scheibenkathode zur Mangansuperoxydabscheidung mit der abnormen hohen Stromstärke von 4,0 Amp. gegen 1,5 Amp. bei ruhendem Elektrolyten.

Hieran schloß sich, aus demselben Institute stammend, die im Jahre 1904 publizierte größere Untersuchung von A. Fischer und R. J. Boddaert über die elektrolytische Schnellbestimmung der wichtigsten Metalle. Diese und die späteren im Aachener Laboratorium aufgefundenen Methoden erstrecken sich prinzipiell nur auf die Anwendung von Platinkathoden, während die aus dem Laboratorium Smith stammenden amerikanischen Arbeiten sich mehr und mehr auf die Bevorzugung der Quecksilberkathoden zuspitzen. In Deutschland haben diese in W. Böttger[1]), H. Alders und A. Stähler[2]) sowie P. Baumann[3]) Befürworter gefunden.

In dem oben genannten Laboratorium sehen wir Fr. F. Exner schon 1903 die schnelle Abscheidung der Metalle behandeln.

Er benutzt, wie die genannten deutschen Autoren, die Classensche Schale, jedoch nicht wie diese eine Scheiben-, sondern eine Spiralanode.

F. A. Gooch und H. E. Medway verwenden in demselben Jahre, gänzlich unabhängig von Exner, eine rotierende Tiegelkathode für die Bestimmung von Kupfer, Silber und Nickel. Auf den Ergebnissen von Gooch und Medway fußend, beschreibt der Amerikaner E. Shepherd in einer Abhandlung der Cornell-Universität, Ithaca, noch Ende des Jahres 1903 einen Arbeitstisch zur gleichzeitigen Vornahme von vier Analysen mit rotierender, massiver oder netzartiger Scheibenkathode unter Benutzung von hoher oder niederer Spannung für die Elektrolysen, sowie hoher Spannung für kleine Motore, die an die

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 1824 (1909).
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 2685 (1909).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 315 (1912).

Tischwand aufgeschraubt sind und auf der verlängerten Achse die Kathoden tragen. Der englische Experimentator F. M. Perkin (London) beschreibt zu derselben Zeit eine netzartige, zylinderförmige Rotationskathode, jedoch ohne irgendwelche Versuchsdaten anzugeben. Von H. Paweck (Wien) wird Anfang des Jahres 1904 ebenfalls eine Netzkathode zu Rotationszwecken angegeben.

In der nächstfolgenden Zeit wird in zahlreichen Arbeiten, insbesondere von den beiden erstgenannten amerikanischen Laboratorien, das neue Arbeitsgebiet rein empirisch durchforscht.

So erscheinen noch im Jahre 1904 aus dem Gooch-Institute mehrere Abhandlungen von H. E. Medway über die Elektrolyse mit rotierenden Kathoden, insbesondere über Material und Form derselben handelnd. Seine Versuche beziehen sich auf Cadmium, Zink und Gold. Aus dem Smith-Laboratorium gehen im gleichen Jahre hervor die Arbeiten von D. S. Ashbrook über Metalltrennungen mit rotierender Anode, L. H. Ingham über die Zinkbestimmung und die Reduktion der Salpetersäure und E. F. Smith über die Bestimmung von Kobalt und Nickel und deren Trennung von den alkalischen Erden.

Unabhängig von diesen Untersuchungen publizieren schließlich in einer Abhandlung der Cornell-Universität L. M. Dennis und W. C. Geer eine Methode zur Fällung von Indium auf eine rotierende Kathode.

Im Jahre 1907 beschreibt F. C. Frary[1]) ein Verfahren zur Elektrolytbewegung, nach welchem ein durch eine Stromspule in der Richtung der Achse der Elektrolytzelle erzeugtes Magnetfeld den vom Strom horizontal durchflossenen Elektrolyt in Rotation versetzt.

Mit dem Jahre 1905 tritt ein Wendepunkt in der Entwicklung der Schnellmethode ein, indem die folgenden Arbeiten vorzugsweise eine gründliche Prüfung der Arbeitsweise bezwecken.

In dem Gooch-Institute bearbeitet Ch. P. Flora ausführlich die Bedingungen für die Cadmiumelektrolyse mit rotierender Tiegelkathode. Das Harrison-Laboratorium liefert die gleichfalls ausführlichen Untersuchungen von R. O. Smith über die Bestimmung des Bleis und Quecksilbers und diejenige von J. R. Withrow über die Schnellfällung des Goldes. Letzterer zieht als erster auch die schnelle Abscheidung der Halogene in den Kreis der Untersuchung, nachdem schon Ingham 1904 die Reduktion von Salpetersäure mit rotierender

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 308 (1907); Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1897 (1907).

Anode gezeigt hatte. Ende 1905 erscheinen aus dem gleichen Laboratorium die Arbeiten von Julia Langness und E. F. Smith über die Antimonfällung und Alice L. Davison über die Cadmiumbestimmung.

Während die amerikanischen Forscher rein empirisch vorgingen, wurde in dem Classen-Institute der Theorie der Schnellfällung von Anfang an besondere Aufmerksamkeit zuteil. So ist R. Amberg im Jahre 1904 daselbst bemüht, eine brauchbare Erklärung für die außerordentliche Beschleunigung der Metallreduktion mit rotierenden Elektroden aufzustellen. Im Jahre darauf zeigt Amberg ausführlich die Bedeutung der Theorie von W. Nernst und E. Brunner über die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen für die Metallabscheidung bei bewegtem Elektrolyten. A. Fischer und R. J. Boddaert weisen bereits im Jahre 1904 auf den auffälligen Unterschied der Reaktionsbeschleunigung zwischen primären und komplexen Salzen durch Elektrolytbewegung hin.

Der englische Forscher H. J. S. Sand hatte schon im Jahre 1900 eine mathematische Beziehung für die Abhängigkeit von Diffusionskonstante und Stromausbeute für Elektrolysen ohne jegliche Flüssigkeitsbewegung aufgestellt und auf den Einfluß einer solchen hingewiesen. A. Fischer gelangte 1906 unter Benutzung der Formeln von Nernst-Brunner und Sand zu einem sehr einfachen mathematischen Ausdruck für die kurze Zeit, während welcher zwei Elektrolysen, die eine ohne, die andere mit Bewegung des Elektrolyten gleiche Stromausbeute zeigen können. Ebenso untersucht er eingehend das Verhalten der komplexen Salze bei der Elektrolyse mit bewegtem Elektrolyten, sowie eine Reihe von Metalltrennungen[1]).

Das Bestreben, eine Analyse durch Elektrolyse noch mehr abzukürzen, führt Langness 1906 zur Anwendung einer schalenförmigen, der Platinschale konzentrischen Anode. Elektrodenabstand und Flüssigkeitsmenge werden soweit verringert, daß die meisten Reduktionen in 6 bis 8 Minuten beendet sind. Eine solche Abkürzung kommt jedoch nur dann in Frage, wenn sie im Gegensatz zu dem Langnessschen Vorschlage ohne zu großen Aufwand an Platin und bei größeren Flüssigkeitsmengen erreichbar ist.

Lily Kollock und E. F. Smith gelang es, durch Anwendung von Quecksilberkathoden sehr schnelle Bestimmungen vorzunehmen. Ihre Handhabung erfordert die Erlernung einiger Kunstgriffe. Sie ge-

[1]) Bisher nur auszugsweise mitgeteilte Versuche, durchgeführt im Verein mit den Herren Th. Fußgänger, K. Hallmann, C. Hensen, G. Lambris, M. Steinschneider und P. Strom. Siehe A. Fischer, Chem.-Ztg. 31, 25 (1907).

stattet die Fällung von Chrom, Eisen, Nickel und Zink aus saurer Lösung, was an Platinkathoden nicht oder nur bedingt möglich ist.

Weiterhin kann man sie zur Bestimmung von Quecksilber und zu seiner Trennung von Arsen, Wismut und Kupfer sowie auch zu anderen Trennungen verwenden[1]. Nach dem Vorschlag von Kollock und Smith eignet sie sich auch zur Trennung von Aluminium, Chrom und Eisen, da ersteres während der Elektrolyse kein Amalgam bildet. Endlich findet sie in der Hildebrandschen Zelle Verwendung zur Abscheidung der Alkalimetalle als Amalgam mit darauf folgender Titration der gebildeten Base.

Einige weitere im Jahre 1906 im Smith-Laboratorium entstandene Arbeiten sind wieder praktischeren Aufgaben gewidmet. L. F. Witmer bearbeitet mit Anwendung der rotierenden Anode, jedoch ohne Erfolg, die Trennung von Antimon und Zinn. Anna L. Flanigen, wie auch H. J. Hildebrand hingegen wenden sich, auf den von E. F. Smith und Whitfield ohne Elektrolytbewegung gewonnenen Ergebnissen fußend, der Schnellbestimmung von Anionen mit Erfolg zu, zu deren Durchführung unter gleichzeitiger Bestimmung des Alkalis Hildebrand eine dem bekannten Kellnerschen Apparate ähnelnde Zelle konstruiert.

Bemerkenswert ist das erhöhte Interesse der englischen Chemiker für die Schnellelektrolyse in den Jahren 1906 und 1907. F. M. Perkin beschreibt 1906 die Resultate der Kupferelektrolyse unter Anwendung einer schnell rotierenden schraubenförmigen Kathode und T. S. Price und G. H. B. Judge diejenigen der Zinkelektrolyse in schwefelsaurer Lösung mit Hilfe der netzartigen Rotationskathode. Insbesondere beschäftigt sich H. J. S. Sand, University College Nottingham, seit 1906 mit der Praxis der Schnellfällung der Metalle, wie aus seiner vorläufigen Notiz über die Bestimmung von Silber, Kupfer, Wismut und Blei hervorgeht. Der ausführliche Bericht über diese Versuche erschien 1907. Diese sehr sorgfältige Untersuchung behandelt außer den erwähnten Metallen noch Cadmium und Zink. Außerdem gibt Sand eine Elektrodenform an, die es gestattet während der Elektroanalyse das Kathodenpotential mit Hilfe einer Normalelektrode und des Kapillarelektrometers zu messen[2]. Die von Sand angegebenen Elektroden

---

[1] Siehe P. Baumann loc. cit.

[2] Der Vorschlag, eine Hilfselektrode während einer quantitativen Elektroanalyse zu deren Kontrolle zu benutzen, rührt von Sand her, während deren Anwendung zur Untersuchung und Erklärung der Vorgänge bei Elektroanalysen schon vor Sand üblich war. Siehe A. Fischer, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **42**,

wurden im Jahre 1907 von A. Fischer im Aachener Laboratorium durch eine einfachere Elektrodenanordnung ersetzt, mit deren Hilfe letzterer zahlreiche Einzelbestimmungen und Trennungen durchführte.

Eine sehr originelle, wenn auch weniger praktische Versuchsanordnung zur Schnellelektrolyse beschreibt im Jahre 1906 der amerikanische Chemiker S. F. Acree in einer Mitteilung aus der John-Hopkins-Universität, Baltimore, während T. S. Price 1907 nochmals ausführlich die Abscheidung des Zinks an rotierender Kathode untersucht. Der Acreesche Apparat soll sich für die Bestimmung von Kupfer, Silber, Blei und Molybdän bewährt haben.

Kurze Mitteilungen über den Stand der Schnellelektrolyse wurden um die Jahreswende 1906/07 von A. Stähler und von A. Fischer in der Chemikerzeitung gemacht. Weitere zusammenfassende Berichte finden sich sodann aus der Feder F. Foersters in der Zeitschrift für Elektrochemie **14** bis **16** (1908 bis 1910) und in der Zeitschrift für analytische Chemie **50** (1911) u. f. von R. und L. Fresenius, wie auch vom Verfasser. Zu Anfang 1907 beschreibt A. Classen die im Aachener Institute vorhandene neue Einrichtung zur Vornahme elektroanalytischer Schnellmethoden.

Die im Laufe des Jahres 1907 weiterhin erschienenen Arbeiten über die elektrolytischen Schnellmethoden sind hauptsächlich amerikanischen Ursprungs. So berichten L. G. Kollock und E. F. Smith nochmals über die Abscheidung einiger Schwermetalle an der Quecksilberkathode, Anna L. Flanigen bearbeitet mit Erfolg die schnelle Bestimmung des Kupfers aus dem Cyankaliumdoppelsalz und E. T. Werry und E. F. Smith die schnelle Abscheidung von Uranoxyduloxyd und Molybdänoxydhydrat.

Die schnelle Bestimmung der Halogensalze des Bariums und Strontiums nach dem von Hildebrand gefundenen Verfahren gelingt ferner H. S. Lukens und E. F. Smith, während Th. P. Mc Cutcheon auch die Bestimmung des Calciums mit Hilfe der Hildebrandschen Zelle durchzuführen sucht. Mc Cutcheon gelang es ferner, mit diesem Apparate Natrium und Barium mit Erfolg von Uran, Thorium, Cerium, Lanthan und Neodym in etwa 2 Stunden zu trennen, da erstere als Amalgame in das Quecksilber gehen, letztere hingegen als Hydroxyde während der Elektrolyse ausfallen.

363 (1904); Dony-Hénault, Bull. Soc. Chim. de Belgique **19**, 141 (1905); Spitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 345 (1905). Das Kapillarelektrometer diente übrigens schon Behrend als Indikator bei Titrationen durch ein Verfahren, das von der Sandschen Arbeitsweise prinzipiell nicht sehr verschieden ist. Siehe Haber, Technische Elektrochem. 1898 S. 241.

Nachdem durch die erfolgreichen Arbeiten von H. J. S. Sand und A. Fischer die Schnellelektroanalyse sowohl theoretisch wie auch in bezug auf die Apparatur einen gewissen Abschluß erhalten hatte, blieb es Aufgabe der folgenden Jahre bis auf den heutigen Tag, das Errungene kritisch zu würdigen und weiter auszubauen.

Neben einer großen Zahl neuer Methoden zur Bestimmung dieses oder jenes Elementes, zur Ausführung von Trennungen und von Analysen technisch wichtiger Materialien fehlte es nicht an Versuchen, auch ohne motorisches Bewegen der einen oder anderen Elektrode oder des Elektrolyten zu einem schnellen Resultat zu gelangen. An diesen Versuchen beteiligten sich in der Hauptsache amerikanische Forscher, wie L. S. und R. C. Palmer, J. T. Stoddard, R. C. Benner, W. H. Roß u. a. Sie kamen, wie auch die Deutschen G. Alders und A. Stähler, zur Erkenntnis der geringen Wirksamkeit der magnetischen Rührung und der Bedeutung der Netz- wie der Quecksilberelektroden gegenüber den massiven. Man lernte fernerhin den Wert eines kleinen Elektrolytvolumens und den der Gasentwicklung kennen, welche durch die chemischen Vorgänge an den Elektroden, insbesondere bei Anwendung hoher Stromdichten entstehen und den Elektrolyt bewegen. Das führte einerseits zu Versuchen mit kleinem Elektrolytvolumen, wie es auch mit den von F. M. Perkin, W. Böttger u. a. m. empfohlenen Quecksilberelektroden verbunden ist und wie es sich auch bei Versuchen der mikrochemischen Elektroanalyse von E. Jänecke, O. Brill und Cl. Br. Evans, E. Bose und F. Conrat, F. Emich und J. Donau und R. Heinze, E. H. Riesenfeld und H. F. Möller sowie F. Pregl und Mitarbeiter einstellt. Anderseits zeitigte dies eine Reihe von Konstruktionen, bei welchen der Elektrolyt durch Einleiten oder Durchsaugen eines inerten Gases (F. Fischer, C. Thiele und E. Stecher; A. Fischer und K. Hallmann, G. Edgar und R. B. Purdum u. a. m.) oder durch eigene Gasentwicklung, begünstigt durch höhere Temperatur und Evakuieren, bewegt wird. (F. Fischer und Mitarbeiter, B. Koch, W. Theel, R. G. Place u. a. m.) Alle diese Versuche führten zu einzelnen Erfolgen, ohne jedoch in dem Umfang Anwendung zu finden wie das Rühren durch motorische Bewegung.

Mit dem steigenden Bedarf an Platin und dessen wachsendem Wert vermehrten sich die Bemühungen um Ersatzmaterial. Die Bestrebungen gehen entweder dahin, einen universellen Ersatz in Gestalt anderer Metalle, insbesondere Legierungen, zu finden oder aber für die Bestimmung einzelner Metalle aus bestimmten Elektrolyten billigere

Ersatzstoffe zu verwenden. Die bisher rein empirischen Versuche haben weder in der einen noch in der anderen Richtung einen Abschluß gefunden (siehe den Abschnitt über Ersatzmaterial für Platin).

Die Versuche zur Verwendung der starren Quecksilberkathode, einem verquickten Messingdrahtnetz, sind von J. Alemany und von H. Paweck wieder aufgenommen worden, und zwar zur Fällung von Zink, Wismut, Blei, Cadmium, Nickel und Eisen (siehe daselbst).

In dem Bestreben, das Arbeitsfeld der Elektroanalyse zu erweitern, ist es L. M. Dennis und B. J. Lemon, sowie S. A. van der Meulen 1915 gelungen, die Trennung des Lanthans von den Erden der Didymgruppe und von Praseodym auszuführen. Aus den Oxyden der Yttriumgruppe wurden Cerium und fast alle Didymerden entfernt.

Auch in bezug auf die Wahl des Elektrolyten hat eine Erweiterung stattgefunden. W. D. Treadwell, E. P. Schoch und D. J. Brown, A. Fischer und J. Weise und nach ihnen A. J. Engelenburg — auf Veranlassung von A. Classen — verwenden Salzsäure. Le Roy W. Mc Cay bestimmt Blei, trennt Antimon-Zinn, Kupfer-Blei und andere Metalle und zerlegt Weißmetall in flußsaurer Lösung, und endlich findet auch Perchlorsäure durch W. S. Hendrikson Verwendung zur Fällung von Kupfer, Silber und Cadmium.

Einen weiteren Fortschritt bedeutet ohne Zweifel die Verwendung von Reduktionsmitteln, wie Formaldehyd, Hydroxylamin, Hydrazin und Oxydationsmitteln, wie Ammonpersulfat, welche als solche dem Bade zugesetzt werden, um sekundär und unerwünscht auftretende Oxydations- bzw. Reduktionsprodukte zu binden (siehe bei Cu, Sn und bei Sb).

II. Theoretischer Teil.

Elektroanalytisch bestimmbar sind solche Elemente, die sich entweder als Metall oder den Strom leitendes Oxyd an der Kathode oder aber als leitendes Superoxyd oder Salz an der Anode abscheiden lassen.

Naturgemäß ist die Abscheidung als Metall der am häufigsten eintretende Fall. Als Superoxyde werden abgeschieden Blei und Mangan, als Oxyde Thallium, Uran, Molybdän und die seltenen Erden, als Salze beispielsweise die Halogene.

Während die Metalle stets gute Leiter der Elektrizität sind und deshalb während der Elektrolyse zusammenhängende Niederschläge

zu bilden vermögen, sind die Oxyde, Superoxyde und salzartigen Verbindungen nur selten gute Leiter. Sie werden deshalb häufig zunächst diaphragmenartig die Niederschlagselektrode umgeben und im weiteren Verlauf entweder den Stromdurchgang ganz aufheben oder aber von der Elektrode abblättern und so den Strom nur noch stellenweise hindurchlassen.

Die Fällung eines Metalles verdient als die am häufigsten vorzunehmende Operation im folgenden eingehend besprochen zu werden.

A. Allgemeines.

1. Theorie der Metallreduktion.

a) Möglichkeit der Reduktion und Gleichgewichtspotentiale der Metalle.

Wie jeder Elektrolyse die Tatsachen der beiden bekannten Faradayschen Gesetze zugrunde liegen, so auch jeder Elektroanalyse. Die in gleichen Zeiten an einer Elektrode auftretenden Zersetzungsprodukte sind ihrer Menge nach proportional der Elektrizitätsmenge und bei gleichen Elektrizitätsmengen stehen die abgeschiedenen Stoffmengen zueinander im Verhältnis ihrer Aequivalente.

Da fernerhin zur Abscheidung eines Grammäquivalentes 96500 Coulombs nötig sind, kann man die von 1 Amp. (1 Coulomb pro Sekunde) abzuscheidende Stoffmenge berechnen. Sie ist z. B. für Silber: $\frac{107,88}{96500} = 1,1175$ mg, für Cu^{II}: $\frac{63,57}{2 \cdot 96500} = 0,3293$ mg und für Sn^{IV}: $\frac{118,8}{4 \cdot 96500} = 0,3082$ mg und dient unter dem Namen der elektrochemischen Aequivalente[1]) zur Ermittlung der Stromausbeute, deren, wenn auch nur überschlägliche, Berechnung auch für die Bewertung der elektroanalytischen Methoden wichtig ist.

Die zweite der Elektroanalyse wie der Elektrolyse zugrunde liegende Tatsache ist die Bildung von Potentialen an den Elektroden.

Ein in die Lösung eines seiner Salze getauchter Zinkstab nimmt einen gewissen Grad elektrischer Beladung an, er wird im Gegensatz zu den vorhandenen positiven Zinkionen negativ elektrisch, ohne daß dadurch irgend eine Veränderung hervorgeht, da sich die elektrischen Ladungen gegenseitig binden. Eine Aenderung des Ladezustandes tritt

[1]) Sie sind im praktischen Teil bei den Konstanten der einzelnen Elemente angeführt.

vielmehr nur ein, wenn man durch Erhöhen der Zinkionenmenge die positive Ladung steigert oder durch Vermindern verkleinert oder aber, wenn man durch Anlegen eines stärker oder eines weniger starken negativen Potentials — aus irgend einer anderen Energiequelle — an das Zinkstück dessen Ladung verändert. Es tritt sofort ein Ausgleich ein, überschüssige Zinkionen werden auf das Metall niedergeschlagen, unterschüssige durch Inlösunggehen von metallischem Zink ergänzt. Der Vorgang der Metallfällung wie derjenige der Metallauflösung ist reversibel, und man darf also von einem Gleichgewicht reden, dessen Aufrechterhaltung stets angestrebt wird.

Da man nun die Wirkung der Zinkionen als osmotischen Druck messen und veranschaulichen kann, so kann man auch den ihm entgegenstehenden als einen Druck und zwar als Lösungsdruck oder Lösungstension auffassen.

Diese ist nun von Metall zu Metall außerordentlich verschieden, sie ist bei Magnesium und Zink sehr groß, bei Silber und Gold sehr klein. Bei diesen ist die Ueberführung in den Ionenzustand schwieriger, dagegen ihre Abscheidung als Metall leichter als bei jenen.

Das oben erwähnte Gleichgewicht zwischen osmotischem Druck und Lösungsdruck wäre sehr wohl geeignet, die Absolutwerte des letzteren zu messen. Es ist jedoch in den wenigsten Fällen zu realisieren, so daß man nach dem Vorschlag von Nernst[1]) zu einer anderen Festlegung des Potentials greift.

Nach diesem Forscher beträgt die Arbeit, welche zur Abscheidung eines Metalls von dem elektrolytischen Lösungsdruck P aus der Lösung seines n — wertigen Ions bei einem osmotischen Druck p desselben mindestens erforderlich ist:

$$\varepsilon = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P}{p} = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{P}{p},$$

worin R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die Wertigkeit, F = 96500 Coulombs bedeutet. Der zweite Ausdruck für ε ergibt sich aus $T = 273 + 17^0$ und den übrigen Konstanten.

Setzt man anstelle des osmotischen Drucks die ihn bedingende Konzentration[2]), so lautet der Ausdruck:

$$\varepsilon = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{C}{c}.$$

[1]) Theoret. Chemie 11. bis 15. Aufl. 1926 S. 852.

[2]) Nach G. N. Lewis (Zeitschr. f. phys. Chemie 38, 205 [1901] und 61, 129 [1908]) tritt anstelle der Konzentration der Begriff der „Aktivität". Gemäß Anschauungen von N. Bjerrum (Zeitschr. f. Elektrochem. 24, 321 [1918]) sind starke

Da hierin c willkürlich geändert werden kann, so wird für den Fall einer Lösung von der Konzentration 1:

$$\varepsilon = \frac{0,058}{n} \log C - \frac{0,058}{n} \log 1$$

und, da der letzte Addend = 0, hat man in:

$$EP = \frac{0,058}{n} \log C$$

einen Ausdruck für ein leichter der Messung zugängliches Potential, das sog. elektrolytische Potential.

Daraus ergibt sich für das Gleichgewichtspotential:

$$\varepsilon = EP - \frac{0,058}{n} \log c.$$

Diese Gleichung gestattet es, aus einem für die Konzentration c gemessenen Wert ε das elektrolytische Potential E P zu ermitteln, oder aber, wenn dieses bekannt ist, für eine beliebige Konzentration das Potential des Metalles auszurechnen.

Man ersieht aus dieser Gleichung ferner, daß sich das Gleichgewichtspotential ε eines einwertigen Metalles um 0,058 Volt, dasjenige eines zweiwertigen um 0,029 Volt ändert, wenn sich c um eine Zehnerpotenz verändert.

Die Gleichgewichtspotentiale werden gemessen, indem man ein galvanisches Element zusammenstellt, dessen eine Elektrode das Metall in Kontakt mit seiner Lösung und dessen andere Elektrode eine Normalelektrode mit bestimmter Elektrodenflüssigkeit ist. Beide Elektrolyte werden durch einen Flüssigkeitsheber miteinander verbunden. Zur Messung dient die Kompensationsmethode (Schaltungsschema siehe später.)

Als Normalelektroden dienen hauptsächlich die Kalomelelektrode nach Ostwald und die Wasserstoffelektrode nach Nernst. Die Potentialwerte und elektrolytischen Potentiale werden daher entweder auf erstere oder letztere bezogen. Da die Kalomelelektrode 0,56 Volt

Elektrolyte stets vollständig dissoziiert, doch treten bei höheren Konzentrationen elektrostatische Kräfte zwischen den Ionen in Wirkung, wodurch die Intensität ihrer Eigenschaften herabgesetzt wird. Ueber die Verbindung der „Aktivität" mit der Konzentration durch den Aktivitätskoeffizienten und die Berechnung des osmotischen Druckes aus der Konzentration mit Hilfe des osmotischen Koeffizienten siehe die umfangreiche einschlägige Literatur in einer guten Zusammenfassung der „Forschungen über die Anomalien starker Elektrolyte" von L. Ebert (Jahrbuch der Radioakt. und Elektronik **18**, 134 [1921].)

als absoluten Wert gegen die Nullelektrode[1]) höchstwahrscheinlich besitzt, so kann man die auf diesen Wert bezogenen Einzelpotentiale als absolute bezeichnen. Gleichwohl wurde von Nernst als praktische Bezugselektrode die Wasserstoffnormalelektrode vorgeschlagen[2]).

Bezeichnet man die auf die Wasserstoffelektrode bezogenen Potentiale mit ε_h und die absoluten mit ε_a, so ist

$$\varepsilon_h = \varepsilon_a - 0{,}274 \text{ Volt,}$$

da die elektromotorische Kraft der Kette: Pt, H_2/n $H^{\cdot}$/n KCl/Hg_2Cl_2/Hg bei 18° = + 0,286 Volt beträgt.

In der Tabelle 2 sind die Gleichgewichtspotentiale für einige Metalle gegen bestimmte Lösungen angegeben sowie die elektrolytischen Potentiale, soweit dieselben mit Sicherheit zu berechnen sind.

Tabelle 2.
Gleichgewichtspotentiale und elektrolytische Potentiale.
(Spannungsreihe).

Gemessene Elektrode	Ionenkonzentration	ε_h	ε_a	EP (ε_h)
Mg/1,0 n — $MgSO_4$ . .	0,13	— 1,72	— 1,45	
Mn/1,0 n $MnSO_4$ . .	—	— 1,089	— 0,815	
Zn/1,0 n — $ZnSO_4$ . . .	0,11	— 0,796	— 0,522	— 0,758 ± 0,002
Cd/1,0 n — $CdSO_4$ . . .	0,11	— 0,426	— 0,152	— 0,399 ± 0,001
Tl/0,11 n — Tl_2SO_4 . .	0,065	— 0,396	— 0,122	— 0,32
Fe/1,0 n — $FeSO_4$ . . .	0,12	— 0,46	— 0,19	— 0,43
Co/1,0 n $CoSo_4$ . . .	0,11	— 0,32	— 0,05	— 0,29
Ni/1 0 n — $NiSO_4$ . . .	0,11	— 0,26	+ 0,01	— 0,23
Sn/1,0 n — $SnSO_4$ . . .	—	— 0,190	+ 0,084	— 0,143
Pb/1,0 n — $Pb(NO_3)_2$ . .	0,22	— 0,148	+ 0,126	— 0,129
H_2/2,0 n H_2SO_4 . . .	1,00	∓ 0,00	+ 0,274	∓ 0,00
Sb/0,005 n — $Sb_2(SO_4)_3$ in 2 n — H_2SO_4 . . .	—	+ 0,160	+ 0,434	
Bi/0,65 n — $Bi_2(SiF_6)_3$.	—	+ 0,295	+ 0,569	
Cu/1,0 n — $CuSO_4$ . . .	0,11	+ 0,307	+ 0,581	+ 0,34
Ag/0,5 n — $AgNO_3$ . .	0,30	+ 0,775	+ 1,049	+ 0,80
Au/$AuCl_4$	—	—		+ 1,001

b) Zersetzungsspannung, Stromstärke, Stromdichte und Konzentrationspolarisation.

Gleichwertig mit den Gleichgewichtspotentialen der Metalle gegen ihre Ionen sind die Zersetzungsspannungen der betreffenden Ionen an den zugehörigen Metallen. Man versteht hierunter die

---

[1]) Nach Versuchen von Ostwald, Paschen und Rothmund. Vergl. van Laar, Lehrb. d. theoret. Elektrochem. 1907. S. 294.

[2]) Vergl. F. Krüger, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 780 (1905), mit R. Luther, desgl. **11**, 777 (1905).

Elektrodenspannung bei beginnender Abscheidung des Ions.

Die Zersetzungsspannung eines Elektrolyten ist die Summe der Zersetzungsspannungen an Anode und Kathode und wurde von Le Blanc[1]) für eine Reihe Metallsalzlösungen gemessen, wobei er folgende Werte fand:

Tabelle 8.
Zersetzungsspannung nach Le Blanc.

Salz	Volt	Säure	Volt
$ZnSO_4$	2,35	H_2SO_4	1,67
$CdSO_4$	2,03	HCl	1,31
$NiSO_4$	2,09	HBr	0,94
$NiCl_2$	1,89	HJ	0,52
$Pb(NO_3)_2$	1,52		
$AgNO_3$	0,70		

Die Zersetzungsspannungen an den einzelnen Elektroden sind später von Nernst und Glaser[2]) durch den Kunstgriff gemessen worden, daß sie die eine Elektrode durch Wahl einer großen platinierten Oberfläche und Sättigen mit dem Elektrodengas konstant machten, während die zu messende Elektrode eine äußerst kleine Oberfläche besaß und sich dadurch schon bei den kleinsten Stromstärken genügend polarisierte. Die Messung erfolgt durch gleichzeitige Beobachtung ansteigender Spannung und Stromstärke. Man erhält die sogen. Knickpunkte. Zur Veranschaulichung seien hier die Kurven (Fig. 1 und 2, S. 31) wiedergegeben, die P. Maffia[3]) im hiesigen Institute für Antimon und Zinn erhalten hat.

Einige von Root[4]) nach diesem Prinzip gemessene Zersetzungsspannungen finden sich Tabelle 10, S. 58.

Diese bei sehr kleiner Stromstärke erhältlichen Elektrodenpotentiale oder Polarisationsspannungen sind deshalb identisch mit den Gleichgewichtspotentialen, weil die Konzentration der Lösung an der Elektrode und somit auch das durch die Nernstsche Formel gegebene Einzelpotential als konstant anzusehen sind.

Anders liegt die Sache bei höherer Stromstärke, beispielsweise

---

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **8**, 299 (1891).

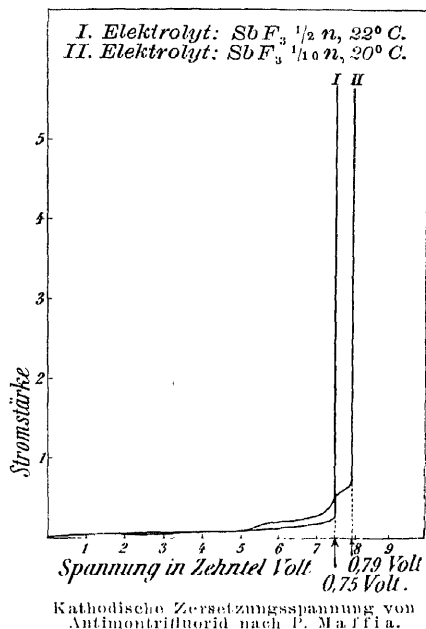
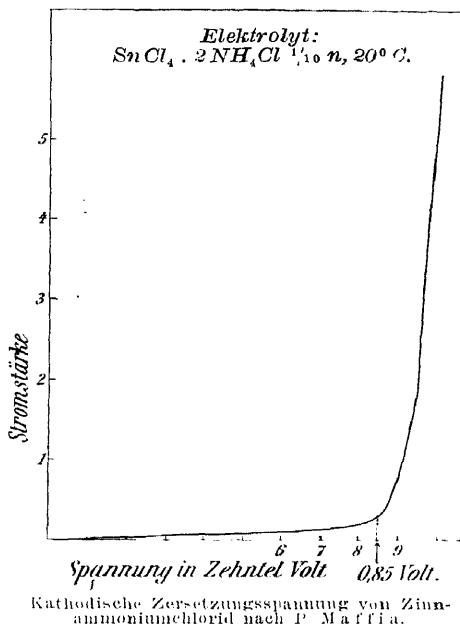
2) Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 355, 373, 397 (1898).

3) Diplomarbeit 1901, Technische Hochschule, Aachen.

4) Journ. phys. Chemie **7**, 428 (1903); man vergl. auch H. Nissenson, „Die chemische Analyse" 1907, Bd. II, S. 56 und 57.

schon bei 0,1 bis 1,0 Amp. und darüber. Hier haben wir von Beginn der Elektrolyse mit einer Aenderung der Ionenkonzentration an der Kathode durch Verbrauch der Ionen zu rechnen, eine Erscheinung, welche mit dem Namen Konzentrationspolarisation bezeichnet

Kathodische Zersetzungsspannung von Antimontrifluorid nach P. Maffia.

Kathodische Zersetzungsspannung von Zinnammoniumchlorid nach P. Maffia.

wird, im Gegensatz zu der weiter unten zu besprechenden chemischen Polarisation[1]).

Es entsteht in unmittelbarer Nähe der Elektrode eine Verarmung an Metallionen, welche andere aus ihrer weiteren Umgebung auszugleichen bestrebt sind, doch bildet sich bald ein stationärer Zustand, indem die durch Diffusion neu herangebrachten Ionen alsbald metallisch niedergeschlagen werden.

Die Diffusion ist zwar nicht die einzige Ionen befördernde Kraft, auch durch die sogen. Ueberführung werden sie transportiert. Ihre Wirkung tritt aber gegenüber der Diffusion zurück, insbesondere dann,

[1]) Ich folge hier und im weiteren den Ausführungen von F. Foerster, „Elektrochemie wäßriger Lösungen", 3. Aufl. 1922, S. 288 u. f.

wenn dem Elektrolyt reichliche Mengen schnell wandernde Ionen zugesetzt werden, z. B. in Form von H_2SO_4 zu $CuSO_4$ — oder von KNO_3 zu $AgNO_3$-Lösung.

Die eintretenden Verhältnisse zeigt Fig. 3.

In der Ordinate O befinde sich die Elektrode, auf welcher zugleich die Konzentrationswerte C, c und c^1 abgetragen seien. Als Abszissen seien — hier nur einseitig und rein schematisch — die Entfernungen von der Elektrode aufgetragen. Bei einem bestimmten an die Elektrode angelegten Potential ist die in ihrer unmittelbaren Nähe herrschende Konzentration an Metallionen gleich c, und diese ändert sich der Kurve c B folgend erst stärker, nachher schwächer, bis sie in B die ursprüngliche Konzentration C erreicht. Der Abstand δ_{st} zeigt dann die Reichweite der angelegten Spannung — bei einer höheren Spannung ist sie entsprechend $c^1 B^1$ größer.

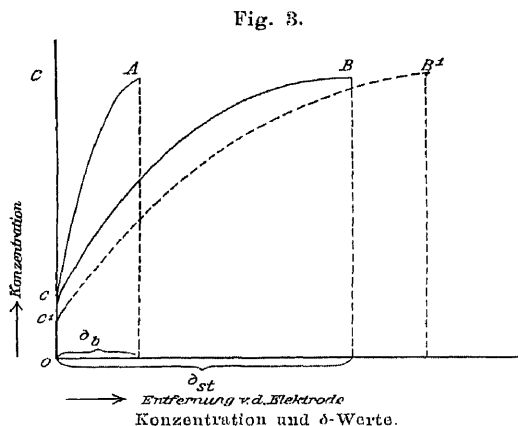



Fig. 3.

Konzentration und δ-Werte.

Die Stromstärke wird durch diese Polarisation der Elektrode immer geringer und erreicht schließlich einen geringen, fast konstanten Betrag, so daß die Elektrolyse fast zum Stillstand kommt, wenn man nicht den Diffusionsweg δ abkürzt. Dies kann bei konstanter Temperatur nur durch mechanisches Bewegen des Elektrolyten geschehen. δ_{st} geht in δ_b über, wird also nicht etwa ganz verschwinden, da im allgemeinen die unmittelbar an der Elektrode sich abspielenden Vorgänge der Entladung und der Einfügung in das bereits vorhandene Kristallgitter mit sehr viel größerer Geschwindigkeit erfolgen. Es bleibt also auch im lebhaft bewegten Elektrolyt eine schmale Diffusionsschicht bestehen. Das Konzentrationsgefälle ist steiler (Kurve c A) und wird erst recht steiler, wenn das angelegte Potential c^1 entspricht, weil δ_b hier nicht wesentlich geändert wird.

Die Folge ist, daß man mit einer wesentlich höheren Stromstärke arbeiten, diese auch länger konstant halten kann, da die Verarmung nun langsamer erfolgt.

Die Stromstärke folgt dem Ausdruck:

$$i = \frac{D \cdot 96500 \cdot O \cdot (C - c)}{86400 \cdot a \cdot \delta} \text{ Ampere} = 1{,}117 \frac{D \cdot O\,(C - c)}{a \cdot \delta},$$

worin $\frac{D}{86400}$ die Diffusionsarbeit pro Sekunde, O die Oberfläche und a das Aequivalentgewicht des Metalles ist[1]).

Da hierin bis auf δ alle Größen bekannt sind, kann man dieses daraus berechnen.

Es zeigte sich, daß es schon bei mäßiger Rührgeschwindigkeit eine Größenordnung von 10^{-2} mm besitzt[2]).

Weiterhin lehrt die Formel, daß für einen gegebenen Elektrolyt bei konstanter Temperatur — also unverändertem D — und konstanter Rührgeschwindigkeit — unverändertem δ — die Stromstärke von c abhängig ist, solange zwischen C und c noch große Unterschiede bestehen. c wird aber — gemäß der Nernstschen Formel — vom angelegten Potential bestimmt und somit auch i.

Das Studium dieser Erscheinungen erfolgt am besten durch Aufstellung der Beziehung: Kathodenpotential/Stromdichte und nicht der Stromstärke, um von der Größe O, der Oberfläche der zufällig angewandten Elektroden, unabhängig zu sein. Da die Stromdichte

$$\Delta = \frac{\;}{O},$$

so ist $\Delta = 1{,}117\ D \cdot (C - c)$ und wie i abhängig vom Potential.

Fig. 4 gibt einige Stromdichtepotentialkurven. Die punktierten Linien zeigen die Aenderung der Werte bei 150 Touren pro Minute, die ausgezogenen dieselbe bei 2000 Touren pro Minute[3]).

Wie die Figur zeigt und auch die Formel lehrt, wird bei gleichen Δ-Werten c abnehmen, das Potential der Kathode negativer werden, wenn δ größer oder D kleiner wird. Dies ist der Fall bei abnehmender Rührgeschwindigkeit und sinkender Temperatur.

Bei hohen Stromdichten, bei welchen c praktisch auf Null herabgeht, wird diese unabhängig vom Potential:

$$\Delta_g = 1{,}117 \frac{D \cdot C}{a \cdot \delta}.$$

[1]) Die ausführliche Berechnung findet man in F. W. Küster und A. Thiel, Lehrb. der allg. phys. und theoret. Chemie. II. S. 1211 bzw. 1189 u. f.

[2]) Siehe auch die ausführlicheren Darlegungen und Versuche, welche zu Tabelle 18, S. 76 führten.

[3]) C. Sprent, Dissert. Dresden 1910.

Fig. 4.

Stromdichtepotentialkurve.

Die Stromdichtepotentialkurven verlaufen nach einer Wendung parallel der Abszissenachse. Es gilt dies, wie W. Nernst und E. S. Merriam[1]) festgestellt haben, zumal in verdünnten Lösungen.

Fig. 5 zeigt dies rein schematisch. Kurve h enthält die Werte bei hoher Konzentration, Rührgeschwindigkeit und Temperatur, Kurve n bei niederer. Im Falle h wird vor Erreichen des dem sogen. Grenzstrom zugehörigen horizontalen Kurvenastes eine schärfere Wendung durchlaufen als im Falle n. Eine geringfügige Aenderung von Δ, welche sich in einer kaum wahrnehmbaren Aenderung der Stromstärke äußern wird, führt zu einer verhältnismäßig starken Veränderung von c und auch des Potentials, während diese Aenderungen bei n wesentlich gleichmäßiger verlaufen.

Fig. 5.

Stromdichtepotentialkurve.

Man sieht hieraus, daß nur in dem Intervall zwischen dem Gleichgewichtspotential und der Grenzstromdichte Δ_g die Metallfällung der ausschließliche Elektrodenvorgang ist, und ferner, daß die Faktoren, wie Temperatur, Konzentration und Rührgeschwindigkeit von ausschlaggebender Bedeutung sind.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **53**, 235 (1905).

Die Messung der Elektrodenpotentiale während einer Elektrolyse ist von großer Bedeutung und wird nach Haber[1]) dadurch vorgenommen, daß man den Verbindungsschenkel der Vergleichselektrode nach einem Vorschlage Luggins kapillarförmig ausbildet und das Ende der Kapillare gegen die zu messende Elektrode andrückt. Für die Potentialbeobachtung während einer Analyse eignet sich diese Methode nicht besonders.

Hierbei wendet man nach dem Vorschlage Sands[2]) besser zwei sich vollständig umschließende Netzelektroden an, bei deren Benutzung das Heberrohr der Vergleichselektrode nicht kapillarförmig ausgezogen zu werden braucht und an einen beliebigen Punkt des Elektrolyten außerhalb des äußeren Netzes gebracht werden kann. Eine noch einfachere Form zweier solcher Netzelektroden ist von A. Fischer[3]) angegeben und in Fig. 32, S. 97 abgebildet. Die Messung der Elektrodenspannung erfolgt nach dem in Fig. 41, S. 119 abgebildeten Schaltungsschema unter Benutzung der auf S. 118, 122 und 123 abgebildeten Hilfsapparate.

G. Coffetti und F. Foerster[4]) erhielten folgende Werte für die Abhängigkeit der Elektrodenpotentiale von der Stromdichte unter Anwendung ebener und massiver Elektroden und lebhafter Bewegung des Elektrolyten. Letzterer hatte ein Volumen von 500 ccm und wurde bewegt durch einen zickzackförmig gebogenen und mit 1000 Umdrehungen pro Minute rotierenden Glasstab.

Tabelle 4.

Beziehung zwischen Elektrodenpotential und Stromdichte nach Coffetti und Foerster.

Amp./cm²	Ag	Cu	Pb	Cd	Co	Ni	Fe	Zn
0	— 0,771	— 0,308	+ 0,162	+ 0,439	+ 0,52	+ 0,60	+ 0,66	+ 0,790
$22{,}7 \cdot 10^{-4}$	—	— 0,267	—	—	+ 0,56	+ 0,63	+ 0,71	+ 0,835
$45{,}5 \cdot 10^{-4}$	—	— 0,255	—	—	+ 0,58	+ 0,645	+ 0,73	+ 0,848
$91 \cdot 10^{-4}$	—	— 0,239	—	—	+ 0,59	+ 0,655	+ 0,75	+ 0,877

Wie sehr die erhaltenen Potentialwerte von der Elektrolytbewegung abhängen, zeigt ein Vergleich der für Kupfer oben angegebenen Zahlen mit denen, die A. Fischer[5]) für dieses Metall bei

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 194 (1900).
[2]) Journ. Chem. Soc. London **91**, 373 (1907).
[3]) A. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 469 (1907).
[4]) Bericht d. chem. Ges. **38**, 2939 (1905).
[5]) A. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 469 (1907).

anderer Versuchsanordnung erhielt, wobei das Volumen des Elektrolyten nur 100 ccm betrug und ein gitterartiger Rührer (siehe Fig. 32, S. 97) mit 1200 Touren pro Minute rotierte.

Tabelle 5.

Beziehung zwischen Elektrodenpotential und Elektrolytbewegung.

Amp./cm²	Potential nach A. Fischer	Potential nach Cofetti u. Foerster
0,0	— 0,308	— 0,308
2,27 . 10—4	— 0,300	— 0,298
4,50 . 10—4	— 0,297	— 0,290
9,10 . 10—4	— 0,294	— 0,274
22,70 . 10—4	— 0,288	— 0,267
45,50 . 10—4	— 0,279	— 0,255
91,00 . 10—4	— 0,261	— 0,239
Elektrolyt	Kupfersulfatlösung $\frac{1}{1}$ n	

c) Elektrolyse bei Anwesenheit mehrerer Arten entladbarer Ionen.

Da bei jeder Elektrolyse neben dem Metallion auch mit einer größeren oder kleineren Menge H-Ionen zu rechnen ist und somit jede Metallabscheidung für analytische Zwecke eine Trennung Metall-Wasserstoff bedeutet, müssen die allgemeinen Verhältnisse des genannten Falles hier, wenn auch kurz, erörtert werden.

Die Mitabscheidung von Wasserstoff oder eines anderen Metalles kann erfolgen dadurch, daß eine Stromstärke angewandt wird, welche größer ist als die zur Abscheidung von M_1, des leichter abscheidbaren Metalls, d. h. die unter den gegebenen Bedingungen mögliche Grenzstromdichte überschritten und das Gleichgewichtspotential des schwerer abscheidbaren M_2 erreicht wird. Wie Fig. 6 veranschaulicht, erhebt sich alsdann auf der Grenzstromdichte für M_1 die Stromdichtepotentialkurve für M_2. B_1G ist die Kurve für M_1, B_2D diejenige für M_2, CF ist die Nullinie für die Stromdichte von M_2. Entspricht die Gesamtstromstärke AC_1, so ist AD_1 das Potential für M_2 und somit auch für die Elektrode.

Dieser Fall tritt namentlich da ein, wo die Konzentration von M_1 weit hinter derjenigen von M_2 zurücksteht und wenn man bei gegebener Temperatur durch hohe Rührgeschwindigkeit die Stromdichte bis zu derjenigen des Grenzstromes steigert. Dies tritt aber gegen

Ende einer Elektroanalyse leicht ein. Hält man z. B. bei der Elektrolyse einer mit Schwefelsäure versetzten $CuSO_4$-Lösung die kathodische Stromdichte auf einem nicht zu hohen, aber konstanten Wert, so wird zunächst nur Kupfer abgeschieden. Dabei steigt das Potential allmählich an, bis schließlich die Stromdichte über die zugehörige Grenzstromdichte wächst, das Entladungspotential von H an Cu erreicht und somit H_2 neben Cu abgeschieden wird.

Fig. 6.

Stromdichte

Elektrodenpotential

Stromdichtepotentialkurve.

Den Vorgang illustriert die Kurve ABC als Zeitpotentialkurve in Fig. 7. Für diese bezeichnen die Ordinaten die zugehörigen Potentiale, während sie für die anderen Kurven die abgeschiedenen Kupfermengen bedeuten. AB zeigt den allmählichen Anstieg des Potentials bei der Kupferentladung. In B beginnt der — in Fig. 6 horizontal liegende Potentialanstieg, welcher zu dem der H_2-Abscheidung führt.

Die Kupferabscheidung folgt anfänglich auf DE mit theoretischer Stromausbeute, weicht dann aber bei einem B entsprechenden Zeitpunkte davon ab und strebt, F folgend, allmählich G zu. Die Lage von GH zeigt die insgesamt abgeschiedene Kupfermenge, DE die der jeweilig angewandten Strommenge entsprechende Kupfermenge[1]).

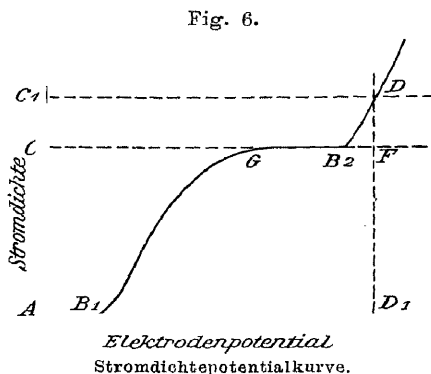
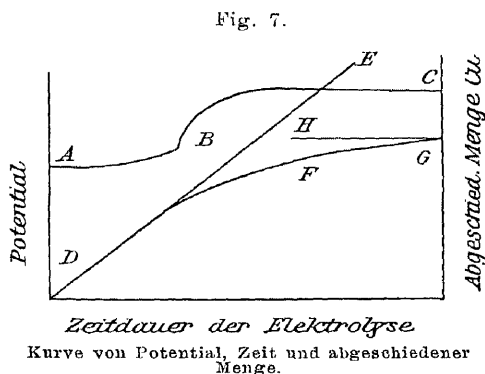



Fig. 7.

Kurve von Potential, Zeit und abgeschiedener Menge.

Hält man nun nicht die Stromdichte konstant, sondern das Potential etwas unter B durch Einschalten von Widerständen in den äußeren Stromkreis, so verläuft nunmehr die Kupferabscheidung mit theoretischer Ausbeute, jedoch immer weiter sinken-

[1]) Vergl. J. Siegrist, Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 273 (1901); Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 268 (1900).

der Stromstärke, bis schließlich kein Stromdurchgang durch Entladung von $Cu^{\cdot\cdot}$ mehr möglich ist und der nun noch hindurchtretende Reststrom nur noch die Entladung von $H^{\cdot}$ durch im Elektrolyt gelösten Sauerstoff zu H_2O und H_2O_2 bewirkt (Arbeiten mit begrenztem Kathodenpotential).

d) Die chemische Polarisation.

Die Betrachtungen über die Konzentrationspolarisation ließen die Vorgänge auf der Elektrode selbst außer Betracht, d. h. setzten stillschweigend voraus, daß diese mit unendlich großer Geschwindigkeit sich abspielen. Das ist aber nicht immer der Fall. Wie Messungen von Le Blanc mit Hilfe des Oszillographen zeigten, sind die tatsächlich beobachteten Polarisationen größer, als sie unter Berücksichtigung der Konzentrationsänderungen zu erwarten waren. Es müssen also mitunter bei der Ionennachlieferung aus undissoziierten Molekeln und der Ionenentladung Schwierigkeiten auftreten, welche als Reaktionswiderstände aufzufassen sind und somit die sog. chemische Polarisation bedingen.

Die Verzögerung der Ionenbildung aus Komplexionen und die damit zusammenhängende Potentialsteigerung ist an Kaliumkupfer(I)-cyanidlösungen im Vergleich mit einfachen Kupfersulfatlösungen von M. Le Blanc und K. Schick untersucht worden. Sie tritt bei Ag- und Cd-Salzen nicht auf. In anderen Fällen mag eine starke Hydratation von Metallionen den Anlaß geben. Aber schon bei der Kupferabscheidung aus dem schwefelsauren Salz, besonders aber bei Eisen und Nickel aus ihren Sulfat- oder Chloridlösungen kann man von Verzögerungen dieser Art sprechen.

Eine weitere Ursache eines erhöhten ε in $\varepsilon = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P}{p}$ braucht aber nicht wie bisher in einem verminderten p, sondern kann in einem erhöhten P liegen, so daß gewissermaßen eine Uebersättigung der Elektrodenoberfläche eingetreten wäre. Diese Erscheinung tritt insbesondere bei der elektrolytischen Abscheidung von H_2 und O_2 auf, welche als Ueberspannung noch zu besprechen ist.

Endlich kann die Ursache der Polarisation auch in einer Verzögerung des Vorganges $Me^{\cdot\cdot} + 2 \ominus = Me$, also einer Schwierigkeit der Aufnahme von Valenzelektronen in die bestehende Elektronenanordnung des Atoms zu suchen sein, wie der umgekehrte Vorgang der „Passivität" ja auch als eine solche Verzögerung angesehen werden kann.

e) *Vergleich der Konzentrations- und der chemischen Polarisation.*

Bei einem Vergleich beider Polarisationen miteinander wird man auf Unterschiede wie auf Aehnlichkeiten stoßen. Während wahre Konzentrationspolarisation durch Elektrolytbewegung weitgehend herabgesetzt werden kann, bleibt die chemische von ihr unberührt.

Dagegen werden beide durch Temperaturänderung beeinflußt (siehe Temperatur des Elektrolyten S. 47). Insoweit fernerhin die Nachlieferung der Metallionen aus Komplexionen eine verzögerte ist, kann man diese Art der chemischen Polarisation als eine verstärkte Konzentrationspolarisation bezeichnen und demnach hier wie dort Grenzströme erwarten (siehe Verhalten komplexer Metallsalze S. 43).

f) *Depolarisation.*

Auch eine der Polarisation entgegengesetzte Erscheinung, die Depolarisation, wird beobachtet, wenn der das Potential bedingende Stoff, z. B. ein gasförmiges Element, in seiner Konzentration in oder in unmittelbarer Nähe der Elektrode unterhalb derjenigen des Gleichgewichtspotentials bleibt. Dies ist dann möglich, wenn er in der Elektrode löslich ist oder in der sie umgebenden Flüssigkeit gelöst wird oder endlich durch Einwirkung chemischer Stoffe verschwindet. Ersterer Fall tritt bei Gasen, wie Sauerstoff und Wasserstoff, und bei flüssigen Metallen gegenüber anderen, in ihm löslichen, auf. Den zweiten Fall illustriert die Löslichkeit des molekularen Chlors in Wasser. Der dritte ist vom Aufbau galvanischer Elemente her bekannt; es handelt sich um den Zusatz sog. Depolarisatoren, d. h. von Stoffen, welche zu den Reduktions- und den Oxydationsmitteln zählen, um anodisch frei werdenden Sauerstoff und kathodisch frei werdenden Wasserstoff zu binden.

Eine nennenswerte Diffusion oder Lösung von Metall in Metall kommt nur bei der Abscheidung von Alkalien an Quecksilberkathoden in Betracht.

Die Depolarisation und die Depolarisatoren bewirken eine Erniedrigung des Potentials und damit eine Erleichterung der Stromarbeit. Chlorion und Nitration, insbesondere freie Salpetersäure, wirken stark erniedrigend auf das Potential der Wasserstoffabscheidung.

g) *Erweiterung der Nernstschen Formel.*

Die auf die eine oder die andere Art zu deutende Erhöhung des Potentials erfordert den Zusatz eines additiven Gliedes zur Nernst-

schen Formel, welches das Zeichen η erhält und als η_M den Reaktionswiderstand der Metallabscheidung, als η_H den der Wasserstoffabscheidung darstellt.

Somit ist $\varepsilon = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{P}{p} + \eta$.

h) Ueberspannung.

Eine Größe, die lange Zeit hindurch nicht erkannt wurde und ganz besondere Bedeutung für die Elektroanalyse hat, ist die bereits erwähnte Ueberspannung der Wasserstoffentwicklung, deren Kenntnis wir den klassischen Untersuchungen von Caspari[1]) zu verdanken haben.

Nach Analogie der Metalle wäre zu erwarten, daß das Auftreten von Wasserstoff immer an dem für das Gleichgewichtspotential gefundenen Werte beginnen müsse. Dies ist jedoch, wie die praktische Erfahrung zeigt, nicht der Fall.

Die Abscheidungsspannung des Wasserstoffes ist nämlich von Metall zu Metall verschieden, indem das eine dem Austritt der gasförmigen Moleküle einen größeren, das andere einen kleineren Widerstand entgegensetzt. Auch für dasselbe Metall ist der Arbeitsbetrag abhängig von der physikalischen Beschaffenheit der Metalloberfläche und der Temperatur. So ist z. B. die Abscheidungsspannung von Wasserstoff größer an poliertem als an mattiertem Platin und fällt mit steigender Temperatur[2]).

Der Wert der Ueberspannung wird bezogen auf platiniertes Platin, an dem sich die Wasserstoffentwicklung umkehrbar, d. h. ohne Energieverlust bei dem Potentialwerte Null nach Nernstscher Zählung vollzieht.

In der S. 27 gegebenen Gleichung muß daher der Wert der Ueberspannung für die Wasserstoffentwicklung als additives Glied eingesetzt werden. Sie lautet daher: $\varepsilon = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{P_H}{p_H} + \eta_H$.

Die zur Wasserstoffentwicklung erforderliche Arbeit kann an gewissen Metallen so beträchtlich werden, daß die quantitative Abscheidung der betreffenden Metalle aus H-ionenreicher Lösung noch möglich wird, wenngleich die Stellung des Metalles in der Spannungs-

[1]) Caspari, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 92 (1899).

[2]) Ueber das Zustandekommen der Ueberspannung siehe F. Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen 1922, S. 309; vergl. ferner J. Kaufler, Zeitschrift f. Elektrochem. **13**, 633 (1907) und E. Müller ebendas. 681.

reihe dies nicht erklärlich macht. Die oben erwähnte Gleichung (siehe S. 27) kann dazu dienen, diejenige Konzentration an H-Ionen zu ermitteln, bei der die quantitative Abscheidung eines solchen Metalls bei bekannter Ueberspannung noch durchgeführt werden kann.

Die folgende Tabelle enthält die abgekürzten Werte der Ueberspannung an den wichtigeren Metallen in Volt.

Tabelle 6.

Ueberspannung des Wasserstoffes in Volt nach A. Thiel und W. Hammerschmidt[1]).

Metall	Volt	Metall	Volt
Aluminium	0,296	Palladium	0,0000
Antimon	0,233	Platin	0,0000
Arsen	0,369	Quecksilber	0,570
Blei	0,402	Rhodium	0,004
Chrom	0,182	Ruthenium	0,0004
Eisen	0,175	Silber	0,097
Gold	0,017	Silizium	0,192
Indium	0,533	Tantal	0,39
Iridium	0,0026	Thallium	0,538
Kadmium	0,392	Thor	0,38
Kobalt	0,067	Titan	0,236
Kohlenstoff	0,335	Vanadin	0,135
Kupfer	0,19	Wismut	0,388
Mangan		Wolfram	0,157
Molybdän	0,168	Zink	0,482
Nickel	0,138	Zinn	0,401
Osmium	0,0015		

Die angeführten Werte gelten für die rauhe Oberfläche der Metalle.

Die Ueberspannung steigt mit wachsender Stromdichte langsam an, wie aus den folgenden, von J. Tafel[2]) gefundenen Werten zu ersehen ist.

Den Einfluß des Drucks haben H. M. Goodwin und L. A. Wilson[3]) untersucht. Sie finden ein Steigen der Ueberspannung mit sinkendem Druck an Kupfer, Nickel und Quecksilber.

Tabelle 7.

Ueberspannung und Stromdichte nach Tafel.

Stromdichte in Amp./cm²	Hg	Pb poliert	Cd	Sn	Bi	Au	Cu	Ni	Pt platin.
$1 \cdot 10^{-2}$	1,18	—	—	0,98	—	—	0,57	0,56	0,05
$5 \cdot 10^{-2}$	1,26	—	—	1,11	—	—	0,70	0,68	0,06
$10 \cdot 10^{-2}$	1,30	1,30	1,22	1,16	1,00	0,95	0,79	0,74	0,08
Elektrolyt	$\frac{2}{1}$ n Schwefelsäure								

[1]) Zeitschr. f. anorg. und allg. Chem. **132**, 15 (1924) und **83**, 329 (1913).
[2]) J. Tafel, Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 641 (1905).
[3]) Trans. Amer. Elektr. Soc. **40**, 173 (1922).

Wie Wasserstoff zeigen auch die an der Anode auftretenden Gase eine Ueberspannung. In Frage kommt für die Elektroanalyse hauptsächlich der Sauerstoff, dessen Entladung durch Benutzung einer platinierten Anode erleichtert werden kann. F. Foerster und P. Denso[1]) haben deshalb die Anwendung von platinierten Anoden in der Elektroanalyse in Vorschlag gebracht.

Einige Beispiele lassen die Bedeutung der Ueberspannung für die praktische Elektrolyse erkennen. Die Bestimmung des Cadmiums und Zinks aus saurer Lösung ist nur möglich infolge der hohen Ueberspannung der Wasserstoffentladung an diesen Metallen. An Quecksilber lassen sich fast alle Metalle reduzieren, ebenfalls eine Folge des hohen Widerstandes der Wasserstoffentwicklung an diesem Metall, so auch Zink. Bei der Zinnfällung aus Schwefelammoniumlösung macht sich der Einfluß der Ueberspannung dahin geltend, daß das Zinn auf Platin ohne Elektrolytbewegung meist ungleichmäßig und schwammig ausfällt, an Zinn hingegen fest und glatt. Aehnliches beobachtet man auch bei Cadmium. Die Antimonelektrolyse setzt mit starker Wasserstoffentwicklung ein, erst nachdem ein Metallüberzug hergestellt ist, hört die Wasserstoffentwicklung für längere Zeit völlig auf. Man überzieht deshalb häufig die Platinkathoden zuvor mit dem abzuscheidenden Metall (siehe z. B. auch bei Cadmium).

Von den verschiedenen Deutungen für das Zustandekommen der Ueberspannung hat nach Thiel und Hammerschmidt[2]) die als dynamisch zu bezeichnende von Tafel die meiste Wahrscheinlichkeit. Danach ist der Vorgang $2\,H^{\cdot} \rightarrow H_2$ der Träger der Verzögerung, welche größer oder kleiner ist, je nach dem katalytischen Verhalten des betreffenden Metalls.

i) *Elektrolytischer Widerstand.*

Gemäß der Gleichung für die Stromleitung in Elektrolyten $e = \varepsilon + iw$ ist der Elektrolytwiderstand w nach der Polarisationsspannung ε die für eine Elektrolyse wichtigste Größe, da sie bei gegebener Klemmenspannung e bestimmend für die Stromstärke i ist.

Da eine hohe Stromstärke im Interesse einer schnellen Durchführung einer Elektroanalyse liegt, wird man den Widerstand möglichst klein zu halten suchen. Apparativ gelingt dies durch möglichst kleinen Abstand der Anode von der Kathode, chemisch

[1]) P. Denso, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 463 (1903). vergl. F. Foerster, Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 1842 (1906).

[2]) Loc. cit.

durch Zusatz von gutleitenden Salzen, Säuren oder Basen zum Elektrolyten.

Dank dem reichen Untersuchungsmaterial von F. Kohlrausch und L. Holborn[1]) kennen wir den elektrolytischen Widerstand der meisten Verbindungen in wäßrigen Lösungen verschiedenster Konzentration, so daß die Messung des elektrolytischen Widerstandes heute nicht mehr die hohe Bedeutung hat wie früher.

Die Messung erfolgt bekanntlich mit Hilfe der Wheatstoneschen Brücke unter Benutzung von Wechselstrom und platinierten Elektroden. Da die so gewonnenen Resultate nicht ohne weiteres auf die jeweils vorliegenden Volumverhältnisse und Elektrodenformen zu übertragen sind, so wird man häufig eine direkte näherungsweise Ermittlung des Widerstandes vorziehen. Man bestimmt mit einem empfindlichen Voltmeter die Polarisationsspannung. Zu diesem Zwecke unterbricht man die Elektrolyse für einen Moment und schließt gleichzeitig den Stromkreis eines aperiodischen Voltmeters. Der erste Ausschlag des langsam zurückgehenden Zeigers gibt die Polarisationsspannung an. Mit Hilfe von ε, e und i läßt sich dann w nach der Gleichung

$$w$$

ermitteln.

Diese Methode wird für die meisten praktischen Fälle genügen. Will man den Widerstand genauer aufsuchen, so ermittelt man ε als Summe der Elektrodenspannungen $\varepsilon_a + \varepsilon_k$ mit Hilfe der Kompensationsmethode und berechnet alsdann w.

Die beste Leitfähigkeit liegt für

Salzsäure	bei	etwa	20	Gew.-Proz.	HCl	($t = 15^0$)
Salpetersäure	„	„	31	„ „	HNO_3	($t = 18^0$)
Essigsäure	„	„	20	„ „	$H_4C_2O_2$	($t = 18^0$)
Schwefelsäure	„	„	30	„ „	H_2SO_4	($t = 18^0$)
Kalilauge	„	„	25,2	„ „	KOH	($t = 15^0$)
Natronlauge	„	„	20	„ „	$NaOH$	($t = 18^0$)
Ammoniak	„	„	4,01	„ „	NH_3	($t = 15^0$)

k) Verhalten komplexer Metallsalze bei der Elektrolyse.

Die bisherigen Entwicklungen bezogen sich vornehmlich auf Metallsalze von analytisch bestimmbarer Konzentration an dem Me-

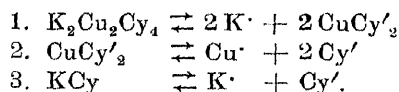
[1]) Vergl. F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl., 1916.

tallion. Nun sind aber zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen die Konzentration des in Frage kommenden Metallions analytisch nicht mehr faßbar ist. Dieselben spielen eine hervorragende Rolle in der Elektroanalyse und heißen komplexe Salze[1]).

Es besteht die Möglichkeit, sämtliche Metalle, die sich aus einfachen Salzlösungen elektrolytisch reduzieren lassen, auch aus ihren komplexen Verbindungen abzuscheiden. Gewisse Metalle lassen sich überhaupt nur aus ihren komplexen Salzlösungen quantitativ zu Metall reduzieren, z. B. Eisen und Nickel.

Die Konstitution einer Komplexsalzlösung ist bedeutend komplizierter als die eines primären Salzes. Das Kennzeichen eines Metallkomplexes ist die außerordentlich geringe Konzentration an Ionen dieses Metalls, die sich aus dem Gleichgewichtspotential des Metalls bei bestimmter Metallkonzentration berechnen läßt. Die folgende Tabelle enthält einige darauf bezügliche von A. Fischer im Aachener Laboratorium erhaltene Meßwerte[2]) (Tabelle 8, S. 45).

Infolge dieser geringen Ionenkonzentration liegt die Abscheidungsspannung eines Metalls aus seinem Komplex bedeutend höher als die aus seinem einfachen Salze. Außerdem ist dieselbe in hohem Maße abhängig von dem Verhältnis der Konzentration des Komplexbildners zu der Metallmenge als Folge der Massenwirkung. Die folgenden Dissoziationsgleichungen für Kaliumkupfer(I)cyanid erklären diese Erscheinung:

$$\begin{aligned} &1.\ K_2Cu_2Cy_4 \rightleftarrows 2K^{\cdot} + 2CuCy'_2 \\ &2.\ CuCy'_2 \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 2Cy' \\ &3.\ KCy \rightleftarrows K^{\cdot} + Cy'. \end{aligned}$$

Nach Gleichung 2 muß die Vermehrung der Cyanionen (Cyankaliumüberschuß) die Zahl der Kupferionen stark zurückdrängen. Das Kathodenpotential wird demgemäß zur Ausfällung der letzten Metallmengen im Falle eines Komplexsalzes sehr viel stärker erhöht werden müssen, als im Falle eines einfachen Salzes. Tabelle 9 bestätigt dies.

---

[1]) Man vergl. z. B. W. Herz, Die chemische Analyse, 1907, Bd. III, S. 45 und 82.

[2]) Vergl. A. Fischer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 363 (1904).

[3]) Dieser Wert ist nur zum Vergleiche berechnet worden, da das Kupfer im Cyankaliumkomplex als Kuproion vorliegt. Nimmt man $E_{P_{Cu^{\cdot}}}$ zu 0,658 an, so ergibt sich $C_{Cu^{\cdot}}$ zu 10^{-30}.

Tabelle 8.
Gleichgewichtspotential und Ionenkonzentration von Metallen in komplexen Salzen nach A. Fischer.

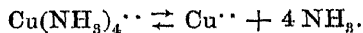
Metall	Elektrolyt	ε_h	berechnete Konzentration an Metallion	angenommenes EP
Sb	Na_3SbS_3 $\left(\frac{1}{25}\text{ n an Sb}\right)$ + $(NH_4)_2S$ $\frac{2}{1}$ n	— 0,489	$C_{Sb^{\cdots}} = 10^{-49}$	+ 0,463
Sb	Na_3SbS_3 $\left(\frac{1}{13}\text{ n an Sb}\right)$ + Na_2S $\frac{3}{1}$ n	— 0,697	$C_{Sb^{\cdots}} = 10^{-61}$	+ 0,463
Sb	Na_3SbS_4 $\left(\frac{1}{14}\text{ n an Sb}\right)$ + Na_2S $\frac{3}{1}$ n	— 0,709	$C_{Sb^{\cdots}} = 10^{-61}$	+ 0,463
Sn	$(NH_4)_2SnS_3$ $\left(\frac{1}{13}\text{ n an Sn}\right)$ + $(NH_4)_2S$ $\frac{2}{1}$ n	— 0,514	$C_{Sn^{\cdot\cdot}} = 10^{-11}$	— 0,192
Sn	Na_2SnS_3 $\left(\frac{1}{15}\text{ n an Sn}\right)$ + Na_2S $\frac{1}{1}$ n	— 0,875	$C_{Sn^{\cdot\cdot}} = 10^{-24}$	— 0,192
Cu	$K_2Cu_2Cy_4$ $\left(\frac{1}{30}\text{ n an Cu}\right)$ + KCN $\frac{2}{5}$ n + KOH $\frac{1}{5}$ n	— 1,067	$C_{Cu^{\cdot\cdot}} = 10^{-18}$ [3])	+ 0,329
Cu	$CuO \cdot 4\,NH_3$ $\left(\frac{1}{30}\text{ n an Cu}\right)$ + NH_4OH $\frac{1}{10}$ n	— 0,0694	$C_{Cu^{\cdot\cdot}} = 10^{-9}$	+ 0,329

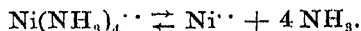
Tabelle 9.
Beziehung zwischen Potential und Metallkonzentration bei komplexen Salzen nach Foerster.

Elektrolyt	$\frac{1}{10}$ n MCy_z + $\frac{2}{10}$ n KCy/1 Liter	$\frac{1}{10}$ n MCy_z + $\frac{4}{10}$ n KCy/1 Liter	$\frac{1}{10}$ n MCy_z + $\frac{10}{10}$ n KCy/1 Liter
Zn	— 1,033 Volt	— 1,182 Volt	— 1,231 Volt
Cd	— 0,705 „	— 0,871 „	— 0,904 „
Cu	— 0,610 „	— 0,964 „	— 1,169 „

Die darin enthaltenen von Foerster[1]) gefundenen Zahlen gelten nur für gewöhnliche Temperatur. Der Einfluß einer höheren Temperatur wird S. 47 besprochen. Trotz dieser Komplikationen sind die komplexen Salze für zahlreiche Fällungen und Trennungen nicht zu entbehren.

Eine Reihe von Komplexbildnern enthalten das Metall nur in einem elektropositiven Komplexe. Wichtig sind besonders die Ammoniakverbindungen. So enthält Kupfernitratammoniak das komplexe Kation $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$, welches nach dem Schema dissoziiert ist:

$$Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 4\,NH_3.$$

Nickel bildet das komplexe Ion $Ni(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$, das genau so dissoziiert ist:

$$Ni(NH_3)_4^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ni^{\cdot\cdot} + 4\,NH_3.$$

Ein ähnlicher Komplex existiert für Zink[2]). In solchen Komplexen ist die Konzentration an Metallionen bedeutend größer als in den oben erwähnten Komplexsalzen. So wurde für Kupferoxydammoniak die in Tabelle 8 S. 45 enthaltene Ionenkonzentration gefunden.

Infolge der Langsamkeit, mit der sich die Metallionen aus den Komplexen nachbilden, ist auch die Elektrodenspannung viel veränderlicher mit der Stromstärke als in den primären Metallsalzen. Je geringer die Nachlieferungsgeschwindigkeit eines Iones, um so geringer ist der Stromverbrauch, um so eher kann hier die Grenzstromdichte erreicht werden. Je stärker komplex ein Salz ist, um so kleiner wird diese unter vergleichbaren Bedingungen sein. Es treten aber bei dieser Art chemischer Polarisation leicht große Unterschiede auf, so daß die Verhältnisse sich gegenüber denjenigen bei einfachen Salzen komplizieren. So kann man aus Sulfatlösungen Cu von Cd trennen, indem jenes zuerst, dann — nach Durchschreiten einer Potentialdifferenz von 0,75 Volt — dieses gefällt wird. Hat man aber beide in nicht zu stark cyankalischer Lösung, so überwiegt die nun stärkere chemische Polarisation diejenige der Konzentration, und es wird in einem bestimmten Potentialgebiet Cd neben Cu abgeschieden. Erst bei höherem KCN-Gehalt des Elektrolyten überwiegt der Kupferkomplex den des Cadmiums derart an Beständigkeit, daß nur letzteres zur Abscheidung gelangt.

Auch das Wasserstoffion läßt sich in gewissem Sinne komplex

---

[1]) F. Foerster, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1842 (1906).

[2]) Man vergl. z. B. H. Nissenson, Die chemische Analyse, 1907, Bd. II, S. 22.

machen, d. h. in sehr geringe Ionenkonzentration überführen. So ist das H-Ion schwach komplex bei Gegenwart von Ammoniak, stärker komplex in Cyankalium- und Schwefelnatriumlösung, am stärksten komplex jedoch bei Gegenwart von Alkalihydroxyd. Hollard[1]) vermutete, daß sich die Konzentration an H-Ionen in ammoniakalischer Lösung durch Zusatz von Magnesiumsulfat noch weiter verringern lasse. Auf die Versuche A. Hantzschs[2]) anstelle des einfachen H-Ions ein hydratisiertes zu setzen, sei hier nur kurz verwiesen.

l) Temperatur des Elektrolyten.

Von außerordentlichem Einflusse auf den Verlauf einer Elektrolyse ist die Temperatur des Elektrolyten. Der Einfluß kann zweierlei Art sein.

Entweder erstreckt sich derselbe nur auf die Konstitution des Elektrolyten oder aber außerdem auf die in demselben sich abspielende Reaktion selbst. Zu dem ersten Falle sind zu rechnen die Erhöhung der Leitfähigkeit des Lösungsmittels und der gelösten Salze durch Temperatursteigerung, ferner die Zunahme des Diffusionskoeffizienten des Metallsalzes (siehe S. 33). Durch die vermehrte Dissoziation des Metallsalzes wird außerdem eine geringe Abnahme der kathodischen Polarisation herbeigeführt.

Was die Beeinflussung der Reaktion selbst anbetrifft, so wissen wir, daß nur solche Reaktionen durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden, die mit Reaktionswiderständen verlaufen[3]). Die Höhe der Reaktionsbeschleunigung ist durch die bekannte Regel gegeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in geometrischer Progression wächst, wenn die Temperatur in arithmetischer Progression zunimmt, und zwar macht die Zunahme zwischen 20 und 50° für je 10° das 2—4fache der vorhergegangenen Reaktionsbeschleunigung aus. Die Geschwindigkeitstemperaturkurve zeigt also einen logarithmischen Verlauf[4]), oder anders ausgedrückt, der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit ist der Temperatur proportional.

Da die einfachen Ionenreaktionen mit unendlich großer Ge-

[1]) Hollard und Bertiaux, Metallanalyse auf elektrochemischem Wege 1906, S. 124.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **29**, 221 (1923); **30**, 601 (1924) und Bericht deutsch. chem. Ges. **58**, 612 (1925).

[3]) Vergl. Walker, Einführung in d. phys. Chem. 1904, S. 333.

[4]) Traube, Grundr. d. phys. Chem. 1904, S. 303; Nernst, Theoret. Chem. 11.—15. Aufl., 1926, S. 762 u. f.

schwindigkeit, d. h. so gut wie widerstandslos verlaufen, so kann auch die Reduktionsgeschwindigkeit eines Metalls aus einem primären Metallsalz als solche kaum durch die Temperaturzunahme erhöht werden. Anders verhält es sich mit den komplexen Salzen.

Nach Le Blanc und Schick[1]) ist die Nachlieferungsgeschwindigkeit von Ionen aus den komplexen Salzen nur eine endliche. Also muß die Abscheidungsgeschwindigkeit von Metallen aus Komplexen unmittelbar von der Temperatur abhängen, und zwar um so stärker, je stärker komplex das betreffende Salz ist.

Elektrodenspannung und Temperatur stehen der Theorie nach in linearer Beziehung zueinander, wie sich aus folgender Ueberlegung ergibt. Der Logarithmus der Nachbildungsgeschwindigkeit der Ionen aus dem Komplex ist der Temperatur proportional. Da die Nachbildungsgeschwindigkeit eine Konzentration an Metallion darstellt, so ist die Elektrodenspannung gemäß der Nernstschen Formel dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante umgekehrt proportional, so daß also Temperatur und Elektrodenspannung einander umgekehrt proportional sind.

Foerster[2]) hat für einige Komplexe die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und Elektrodenspannung von der Temperatur experimentell ermittelt. Stellt man die von ihm beispielsweise für den Nickelammoniakkomplex bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Elektrodenpotentiale graphisch dar, so erhält man in der Tat gerade Linien, so daß diese Versuchsresultate Foersters mit der entwickelten theoretischen Beziehung übereinstimmen. Das gleiche ist der Fall für die von Foerster bei mittleren Stromstärken gefundenen Elektrodenpotentiale bei der Elektrolyse von Kaliumkupfer(I)cyanid. Die von ihm geprüften Komplexe waren die Cyandoppelsalze von Silber, Cadmium und Kupfer und die Ammoniakkomplexe von Nickel und Zink. Er fand so die von A. Fischer[3]) gefundene Tatsache bestätigt, daß die Reduktionsgeschwindigkeit des Kupfers aus dem Cyankomplex stark von der Temperatur abhängt, entsprechend der starken Komplexität dieses Salzes. Die Silber- und Cadmiumabscheidung werden im Vergleich hierzu jedoch nur sehr wenig durch höhere Temperatur beschleunigt. In ammoniakalischer Lösung wird die Reduktion des Nickels stark durch höhere Temperatur beschleunigt, die des Zinks jedoch

---

[1]) Le Blanc und Schick, Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 213 (1903).

[2]) F. Foerster, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 561 (1907). Vergl. A. Brunner, Dissertation, Zürich, 1907.

[3]) A. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 136 (1907).

nur sehr schwach, was damit übereinstimmt, daß das Nickel größere Neigung zur Bildung ausgesprochener Komplexe besitzt als Zink. Es sei nur an die Cyankomplexe erinnert, von denen die Zinkverbindung durch Schwefelnatrium bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt wird, die des Nickels jedoch erst beim Erwärmen.

Der Einfluß der Temperatur auf die Elektrolyse des Antimons und Zinns aus den Sulfosalzen ist unter demselben Gesichtspunkt zu betrachten. In Schwefelnatriumlösung ist das Zinn viel stärker komplex als Antimon, auf welcher Tatsache eine Trennung beider Metalle basiert. Durch höhere Temperatur wird infolgedessen die Abspaltung von Zinnionen aus dem Zinnkomplex stärker beschleunigt werden als der gleiche Vorgang für Antimon. Man wird also von einer bestimmten Temperatur an eine Mitabscheidung von Zinn zu befürchten haben, was mit den praktischen Erfahrungen übereinstimmt.

Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Komplexionen ist noch nicht zahlenmäßig bekannt und, da sie nicht das einzige Moment ist, welches das Elektrodenpotential bestimmt, ist man hier auf Versuchsergebnisse durch Aufnahme der Stromdichtepotentialkurven angewiesen.

2. Form der Metallniederschläge.

Noch nicht völlig erkannt ist die den Analytiker besonders angehende Frage, von welchen Faktoren die Beschaffenheit eines Metallniederschlages abhängt, da das Resultat einer Elektroanalyse nur vertrauenswürdig ist, wenn der Niederschlag in jeder Beziehung tadellos ist.

Die Struktur der Metallniederschläge kann dreierlei Art sein:

1. mikrokristallin, dicht
2. großkristallin
3. pulverig.

Von diesen Eigenschaften ist in der Elektroanalyse nur die erste erwünscht. Die großkristalline Struktur trifft man an bei dem Silber (Silbernitratvoltameter), Blei und Zinn. Zu der pulverigen Struktur neigen hauptsächlich Zink, Cadmium und Wismut.

Die Struktur der Niederschläge hängt zweifellos bei sonst gleichen Bedingungen von dem Metall selbst ab. So fällt unter Ausschluß jeglicher Wasserstoffentladung Kupfer aus salpetersaurer Lösung stets dicht und blank, Wismut etwas locker, Silber hingegen bildet größere Kristalle [1]).

[1]) Es ist nicht unmöglich, daß dieser Unterschied schon in dem Atomvolumen der Metalle zum Ausdruck kommt.

Bei ein und demselben Metall sind etwa folgende Faktoren zu beachten.

Das darunter liegende Metall kann chemisch wirksam sein, indem es sich mit dem niedergeschlagenen Teil legiert[1]), ein Einfluß, der naturgemäß nur zu Beginn in Frage kommt, bei kleinen Metallmengen eventuell bis zum Endpunkt der Abscheidung.

Von besonderer Bedeutung ist die physikalische Beschaffenheit der Unterlage[2]). Das Anhaften ist um so größer, je größer und gleichmäßiger die Berührungsfläche der zwei Metalle ist. Als am besten hat sich die Oberflächenkörnung einer nach Classens[3]) Vorschlag mit dem Sandstrahl schwach mattierten Metallfläche erwiesen, die also sowohl polierten wie rauheren Flächen vorzuziehen ist. Natürlich muß die Metallfläche peinlichst rein und entfettet sein.

In manchen Fällen ist die Oberflächenbeschaffenheit auch noch wirksam im Verein mit der Ueberspannung der Wasserstoffentwicklung, indem dieses Gas nur an den rauhen Flächen zunächst auftritt, an polierten nicht. So wird ein Zinkniederschlag besser auf einer neu polierten Metallschale als auf einer durch kurzen Gebrauch etwas matt gewordenen.

Hierzu kommt Form und gleichmäßiger Abstand der Elektroden, d. h. eine gleichmäßige Stromlinienverteilung, die an sich durch Rühren nicht geändert, wohl aber in ihrer ursprünglichen Form erhalten werden kann. So vermag also eine noch so intensive Flüssigkeitsbewegung niemals eine von Anbeginn ungünstige Stromlinienverteilung, hervorgerufen durch unsymmetrischen Abstand der Elektrodenflächen, auszugleichen, es sei denn, daß durch Schaukelbewegungen der Elektroden der Abstand so variiert wird, daß von Augenblick zu Augenblick eine andere Stromlinienverteilung herrscht.

Von besonderem Einfluß ist die Beschaffenheit der Lösung, und zwar sowohl die physikalische wie die chemische. Erstere tritt jedoch im Gegensatz zur Galvanoplastik, gegenüber den Einflüssen, die sich bei einer Elektroanalyse durch Veränderung des Bades während der Elektrolyse ergeben, mehr in den Hintergrund. Hieraus ist es denn auch erklärlich, daß Zusätze, die in der Galvanostegie nur durch Veränderung der physikalischen Konstanten der Lösung wirksam sind, in der Elektroanalyse kaum einen Einfluß haben, z. B. Alkohol, Di-

---

[1]) Vergl. den praktischen Teil beim Zinn und beim Zink.

[2]) Vergl. J. V. Burgeß und Hambuechen, Journal phys. Chem. 7, 409 (1903); Chem. Zentralbl. 1904, I, 2 u. F. Foerster, Chem. Zeitg. 50, 447 (1926).

[3]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 59.

methylsulfat usw. Kolloidartige bzw. kolloidbildende Zusätze werden bei der Elektroanalyse vermieden.

Die physikalischen Größen eines Elektrolyten sind spezifisches Gewicht, Viskosität, Oberflächenspannung und Adhäsion am Metall.

Größere Bedeutung haben in der Elektroanalyse die chemischen Einflüsse. Außerordentlich augenfällig ist so der Unterschied zwischen einfachen und komplexen Salzen.

Bei den ersteren ist mit der Anwesenheit von H-Ionen in größerer Menge zu rechnen und infolgedessen auch mit einer leichten Entladbarkeit derselben. Die Erfahrung zeigt nun, daß die Schwammbildung der Metalle eintritt im Moment der gleichzeitigen Abscheidung von Metall und Wasserstoff. Der Wasserstoff wirkt dadurch schwammbildend, daß er einmal die nutzbare Metalloberfläche verkleinert, anderseits instabile Hydride oder Legierungen mit den Metallen bildet, die dann sekundär unter Wasserstoffabgabe zerfallen und bei diesem Zerfall pulveriges und lockeres Metall ergeben.

Begünstigt wird das Entstehen solcher Niederschläge durch alle Faktoren, welche die Wasserstoffabscheidung vermehren, also durch mangelhafte Diffusionsmöglichkeit, kleinen Diffusionskoeffizienten, zu hohes Kathodenpotential bzw. zu hohe Stromdichte.

Man kann mithin der Schwammbildung in solchen Lösungen entgegentreten durch Anwendung geringerer Stromdichte oder aber durch Oxydationsmittel, die den Wasserstoff gar nicht entstehen lassen, durch Kontrolle des Kathodenpotentials, am einfachsten jedoch durch eine lebhafte Mischung des Elektrolyten.

Auch kann die Bildung von Hydroxydniederschlägen bei Verarmung an Metallsalz bzw. Säurerest durch Hydrolyse eintreten und eine Abscheidung von lockerem Metall verursachen. Ist einmal eine ungleichmäßige Oberfläche entstanden, so wird dieselbe in primären Salzlösungen immer unebener, da der Strom den bequemsten Weg sucht, auf dem das Metallion zur Kathode wandert, und die Nachbildungsgeschwindigkeit der Ionen aus den einfachen Metallsalzen unendlich schnell erfolgt, also für den Strom kein Grund vorliegt, auf andere Stellen überzugehen. Die Bevorzugung einmal näher zur Anode liegender Punkte ist dann um so größer, je schlechter der Elektrolyt selbst leitet.

Demgegenüber besitzen komplexe Salze die Fähigkeit, zur Ausfüllung von Hohlräumen beizutragen. Es geschieht dies nach Danneel[1]) im wesentlichen in folgender Weise.

---

[1]) Danneel, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 762 (1903).

Wie im Falle der primären Salze können auch hier infolge unebener Oberfläche oder ungleichmäßiger Stromverteilung bestimmte Punkte zunächst bevorzugt werden, wenn die daselbst herrschenden Badwiderstände am geringsten sind.

Bei den komplexen Salzen ist die Wanderungsrichtung des Metallkomplexes vielfach der Stromrichtung entgegengesetzt. Außerdem ist die Nachbildungsgeschwindigkeit von Metallionen aus den Komplexen eine begrenzte. Hierdurch werden an den soeben bevorzugten Punkten sehr bald Reaktionswiderstände auftreten. Sobald diese größer werden als der Spannungsabfall zwischen dem bevorzugten und dem vernachlässigten Punkt der Kathode, wird an dem letzteren vorzugsweise Metall reduziert werden usw. Wir haben also stets ein sich einstellendes Gleichgewicht zweier entgegengesetzt wirkender Kräfte: dem Spannungsabfall einerseits und dem Reaktionswiderstand anderseits. Kurz, es können unebene Niederschläge gar nicht entstehen, oder vorhandene geringe Unebenheiten werden nach kurzer Zeit ausgefüllt sein. Das Resultat ist ein durchaus glatter Niederschlag.

Sand[1]) vertritt die Auffassung, daß das Entstehen glatter Metalle aus komplexen Salzen im wesentlichen eine Folge der höheren Kathodenspannung sei, indem hierdurch das Metall sehr schnell aus einem anfänglichen metastabilen Zustand (Kolloid usw.) in den kristalloiden übergehe.

Durch eine intensive Elektrolytbewegung wird man, ob nun ein primäres oder komplexes Salz vorliegt, immer dem ersten Entstehen einer Unebenheit entgegentreten können, so daß man mit diesem Hilfsmittel selbst aus ungünstigen Elektrolyten gute Fällungen erzielt. Da außerdem stets ein größerer durchschnittlicher Betrag an Metallion an der Kathode vorhanden ist, so können hierbei selbst bei drei- bis vierfachen Stromstärken noch festhaftende und gleichförmige Niederschläge erhalten werden.

3. Elektrolytansätze und Arbeitsweisen.

a) Einzelmetallfällung.

Die Bedingungen für die quantitative Abscheidung eines Metalles aus seiner wäßrigen Lösung ist also gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P}{p} + \eta_M \leqq \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{P_{II}}{p_{II}} + \eta_H,$$

d. h. die vom Strome zu leistende Arbeit der Metallabscheidung muß

[1]) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London **91**, 374 (1907).

kleiner sein als die der Wasserstoffabscheidung, und zwar unter Berücksichtigung des Potentialanstieges dadurch, daß die Metallionenkonzentration bis auf den praktischen Nullwert herabgeht.

Wie stark dieser Anstieg ist, ergibt sich rechnerisch aus der Gleichung (siehe S. 28)

$$\varepsilon = EP - \frac{0{,}058}{n} \log c.$$

Aendert sich z. B. c von einer 0,1 normalen bis zu einer 10^{-6} normalen (der durchschnittlichen Grenzkonzentration analytischer Nachweisbarkeit), so ändert sich ε um $\frac{5 \cdot 0{,}058}{n}$ Volt, also für ein einwertiges Metall um 0,29, für ein zweiwertiges um 0,145 Volt. Begnügt man sich mit einem verbleibenden Rest von 0,1 mg in der Lösung, so ist der zu erwartende Anstieg noch kleiner.

Aus dem Gesagten ergeben sich nun für die Fällung eines Metalles aus wäßriger Lösung folgende Elektrolytansätze und Arbeitsweisen[1]).

Ist, wie z. B. für Silber, Quecksilber, Kupfer und Wismut, der Lösungsdruck P erheblich positiver als der des Wasserstoffs P_H und ist, wie im Falle der einfachen Salze, η_M zu vernachlässigen, so ist die Abscheidung aus saurer Lösung möglich.

Ist dagegen bei einem $p = p_H$ das Metall negativ gegenüber Wasserstoff, so ist aus saurer Lösung nur dann eine quantitative Abscheidung möglich, wenn p_H niedrig gehalten wird oder η_H hoch und η_M klein ist. Man wird den Elektrolyt schwach sauer halten, da aus neutraler Lösung leicht Metalloxyde bzw. Hydroxyde ausgeschieden werden. Nun wird aber eine wachsende Menge freier Säure an der Anode gebildet, und zwar in dem Maße wachsend, als Metall aus der Lösung verschwindet. Es wird also noch vor Beendigung der Metallreduktion die Wasserstoffabscheidung die für den Strom leichtere Arbeit sein. Er verteilt sie so, daß die auf jede entfallende Stromdichte für ihn das gleiche Kathodenpotential erfordert. Eine quantitative Abscheidung des Metalls ist dann von der Ueberspannung abhängig, sie ist für Cadmium noch möglich, dagegen nicht mehr für Zink an starrer Kathode. Hier hilft ein Zusatz von Natriumacetat, also eine Verminderung von p_H. Ist dagegen umgekehrt η_M hoch und η_H niedrig, so tritt der bereits S. 49 beispielsweise erwähnte

[1]) Vergl. F. Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen 1922, 3. Aufl. S. 455 u. f.

Fall des Nickels ein. Hier kann man sich durch Temperatursteigerung helfen.

In anderen Fällen kann man aber direkt in alkalischer Lösung reduzieren, wenn das Metall in solcher gelöst bleibt. Hierzu rechnet die Fällung des Zinks aus alkalischer Lösung, des Antimons und Zinns aus sulfalkalischer Lösung, des Nickels und Kobalts aus ammoniakalischer, die Fällungen aus cyankalischer Lösung und eine Reihe anderer Fällungen aus Salzlösungen schwacher Säuren und starker Basen. Hierhin gehören auch Fällungen aus Salzlösungen der Oxalsäure. Man beachte aber, daß in all diesen Fällen bereits Komplexsalze vorliegen. Außer durch Zusatz von Leitfähigkeitssalzen und Depolarisatoren wird man den Elektrolyten in seiner Zusammensetzung möglichst einfach halten und dies auch dann berücksichtigen, wenn der Metallabscheidung andere Operationen wie Auflösungsverfahren und Trennungen voraufgehen.

Für die Arbeitsweise gibt es zwei Möglichkeiten: die der Fällung mit konstanter Stromstärke und die mit konstanter Spannung oder mit konstantem aber begrenztem Kathodenpotential.

I. Fällung mit konstanter Stromstärke.

Da die zur Fällung erforderliche Stromstärke stets durch die an der Kathode vorhandene Metallionenmenge bestimmt ist, wird bei einer solchen Elektrolyse, die man mit einer bestimmten Stromstärke in Betrieb setzt, die Hauptmenge des Metalles sehr schnell niedergeschlagen sein. Bis zum Ende der Fällung, das durch eine Probe festgestellt wird, leistet der Strom neben der geringen Arbeit, die letzten Metallteile niederzuschlagen, fast nur solche der Wasserstoffentwicklung. Will man zur Erzielung festhaftender Niederschläge diese möglichst hintanhalten, so wählt man zweckmäßig eine geringe Stromdichte, also geringe Stromstärke und große Elektrodenoberfläche, wie sie durch die Netzelektroden (s. III 3a) geboten wird. Die Elektrolyse dauert gewöhnlich lange, und ihr Ende ist unbestimmt. Man kann sie durch Bewegen des Elektrolyten abkürzen.

Verträgt das Metall die gleichzeitige Abscheidung von Wasserstoff nicht, wie z. B. Wismut und Antimon, indem es pulverig ausfällt, so bietet sich in den Methoden der

II. Fällung mit konstanter Spannung

eine andere Arbeitsweise dar.

α) Fällung mit konstanter Klemmenspannung.

Während man bei der vorigen Arbeitsweise die Elektrolyse aus einer größeren Energiequelle speist, verwendet man hier eine kleine, begrenzte, z. B. eine einzelne Akkumulatorenzelle. Man kann mit einer solchen beispielsweise Kupfer aus n — $CuSO_4$-Lösung quantitativ fällen, da wohl die zur Fällung der letzten nachweisbaren Mengen Cu erforderlichen 1,62 Volt geliefert werden, nicht aber die über 2,0 Volt liegende Spannung, die nötig ist, um Wasserstoff an Kupfer gegenüber Platin in Freiheit zu setzen. Die Dauer der Elektrolyse läßt sich durch Verwendung von Drahtnetzen und gesteigerte Temperatur wesentlich abkürzen.

β) Fällung mit begrenztem Kathodenpotential.

Die rationellste Arbeitsweise ist diejenige mit begrenztem Kathodenpotential. Sie besteht darin, daß man die Stromstärke im Laufe der Analyse der Metallionenkonzentration anpaßt, sie also gegen Null konvergieren läßt. Dies ist nur durch stetige Beobachtung des auf empirischem Wege ermittelten Kathodenpotentials möglich und hat zur Folge, daß einmal die Stromausbeute sehr günstig ist, da der Strom fast nur die Abscheidung des Metalles leistet und zum anderen Metalle, die sonst Schwierigkeiten bereiten, wie Wismut und Antimon, sich in guter Form niederschlagen lassen.

Sie bedingt allerdings ein stetes Ueberwachen der Elektrolyse, einen bewegten Elektrolyten und eine immerhin komplizierte Apparatur. Die Ueberwindung dieser Schwierigkeiten ist unter III 7c eingehend beschrieben.

b) *Metalltrennung.*

Was in bezug auf Elektrolytansatz und Arbeitsweise für die Abscheidung eines einzelnen Metalles gesagt wurde, gilt mutatis mutandis auch für die Metalltrennung.

Auf Grund der verschiedenen Zersetzungsspannung lassen sich viele Metalle nicht nur von Wasserstoff, sondern auch voneinander elektrolytisch trennen, ein Gedanke, der zuerst von Kiliani[1]) angeregt und später durch Freudenberg[2]) eingehend an einer Reihe von Trennungen geprüft wurde. Dies Prinzip, das zur Trennung von Metallen, die elektronegativer als Wasserstoff sind, im allgemeinen

[1]) Kiliani, Berg- und Hüttenmänn. Ztg. **42,** 97 (1883).

[2]) Freudenberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **12,** 97 (1893).

nur dann zum Ziel führt, wenn die Abscheidung des zu trennenden Metalls ohne jede Wasserstoffentwicklung vollzogen werden kann, hatte lange nur geringe praktische Anwendung gefunden[1]).

Allgemeiner verwendbar wird dasselbe dadurch, daß man das nicht abzuscheidende Metall in ein komplexes Ion überführt, wodurch dessen Zersetzungsspannung außerordentlich stark erhöht wird. Die Ausführung des Trennungsprinzips wird erleichtert durch die Anwendung der von Sand in die praktische Elektroanalyse eingeführte Hilfselektrode[2]).

Die Bedingung für diese Art von Metalltrennungen ist ähnlich der auf S. 52 für die Metallreduktion überhaupt gegebenen derart, daß die quantitative Trennung zweier Metalle ausführbar ist, wenn die zur Reduktion der letzten Mengen des ersten Metalls aufzuwendende Arbeit geringer ist als die zur Reduktion der ersten Anteile des zweiten Metalls erforderliche Arbeit, daß also

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} < \frac{RT}{n'F} \ln \frac{P'}{p'}$$

für alle Werte von dem osmotischen Druck p, bei denen das Metall noch eben in der Lösung nachzuweisen ist.

In dieser Gleichung bedeuten: P und P' die elektrolytischen Lösungsdrucke, p und p' die osmotischen Drucke und n und n' die Wertigkeiten der beiden Metalle.

Zur Abscheidung der letzten Mengen des ersten Metalles ist in einfachen Salzlösungen von üblicher Konzentration gemäß S. 52 eine Erhöhung der Kathodenspannung gegen den Anfangswert um 0,1 bis 0,2 Volt erforderlich. Eine scharfe Trennung unabhängig von dem Mengenverhältnis der beiden Metalle zueinander wird deshalb im allgemeinen nur durchführbar sein, wenn die elektrolytischen Potentiale mindestens um etwa 0,25 Volt voneinander entfernt sind. Ist das zweite Metall nur in Mengen von wenigen Milligrammen zugegen, so genügen schon Differenzen von 0,1 Volt. So ist die Trennung des Kupfers von wenig Wismut nach dem Kiliani-Freudenberg'schen Prinzip unter Kontrolle des Kathodenpotentials leicht ausführbar. Solche Trennungen sind jedoch nur möglich, wenn das niedergeschlagene Metall keine mit freiwerdender Energie entstehende Legierungen mit dem in Lösung bleibenden Metall zu bilden vermag. In diesem Falle würde letzteres bei niederer Spannung, dem sog.

[1]) Vergl. Hollard und Bertiaux, Metallanalyse auf elektrochemischem Wege 1906, S. 20; H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London **91**, 378 (1907).

[2]) Journ. Chem. Soc. London **91**, 378 (1907).

Legierungspotential, ausgeschieden werden, als ihm in reiner Metallsalzlösung zukommt. Für die Erschwerung von Metalltrennungen infolge Legierungsbildung gibt es zahlreiche Beispiele. Erwähnt sei nur die Trennung der Metalle von Quecksilber.

Will man Trennungen in komplexen Salzlösungen vornehmen, so genügt es nicht, die elektrolytischen Potentiale zu vergleichen, da die Reihenfolge infolge der Komplexbildung eine andere sein kann als bei den Lösungen der einfachen Salze. Auch wird es nicht immer ausreichen, nur den in der Lösung herrschenden Wert des Gleichgewichtspotentials für größere Metallmengen zu wissen, infolge der S. 44 besprochenen Veränderlichkeit desselben im Laufe der Analyse. Man wird sich hier gelegentlich von der Abhängigkeit des Kathodenpotentials von der Metallmenge und eventuell der Stromstärke überzeugen müssen[1]).

In jedem Falle wird man bei Trennungen aus Komplexsalzlösungen für eine möglichst verschiedene Komplexität der beiden Metalle sorgen, wobei dann deren Trennung kaum mehr eine Schwierigkeit bereitet. Als Beispiele dafür seien angeführt die Trennungen: Antimon von Zinn und Arsen aus den Sulfosalzen nach Classen, diejenige von Zink und Nickel aus ammoniakalischer Sulfitlösung nach Hollard, die Trennung des Nickels (Eisens) von Chrom und Mangan aus Ammoniumoxalatlösung nach Classen, schließlich die Trennung des Kupfers von Arsen in ammoniakalischer Lösung.

Root[2]) hat die Zersetzungsspannung einer großen Reihe von komplexen Salzen durch Ermittlung der Stromstärkespannungskurve gemessen und für verschiedene Lösungen und Metalle nachstehende Werte erhalten. Dieselben geben einen ungefähren Anhaltspunkt über die Verwendbarkeit der häufigeren Komplexbildner zu Trennungen. (Siehe Tab. 10, S. 58).

Die Trennung zweier Metalle durch Variation der Spannung gelingt in allen Fällen weit sicherer, wenn man nach III 7c das Kathodenpotential während der Reduktion kontrolliert und zwischen engen Grenzen hält, ein Mittel, das aus theoretischen Gründen und wegen der fortwährenden Beobachtung hauptsächlich für die Schnellmethode in Frage kommt.

---

[1]) Dies haben Foerster und Spitzer bei der Untersuchung der Trennung des Kupfers von Zink in Cyankaliumlösung getan. Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie, **11**, 345 (1905).

[2]) Root, Journ. phys. Chem. **7**, 428—465; die ausführliche Tabelle ist in Bd. II, S. 57 dieser Sammlung wiedergegeben.

Tabelle 10.

Zersetzungsspannungen nach Root.

Lösung	Metall	Volt bei 20°	Volt bei 60°	Lösung	Metall	Volt bei 60°
4nKCy + 0,2 g Metall auf 200 ccm	Ag	2,04	1,8	Ammoniakalische Tartratlösung: 7,5 g Weinsäure, 35 ccm NH_4OH (0,92), 0,1 g Metall auf 170 ccm	Ag	1,0
	Hg	2,2	2,0		Bi	1,3
	H	2,74	2,6		Cu	1,65
	Cd	2,8	2,8		H	1,9
	Cu	$>4,4$	—		Sn	$>4,8$
		bei 60°				bei 20°
Fast gesättigte $(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung: 0,1 g Metall auf 175 ccm	Hg	0,65		Alkalische Tartratlösung: 5 g Seignettesalz, 25 ccm NaOH (1,28 bei 20°), 0,1 g Metall auf 150 ccm	Zn	1,70
	Bi	1,15			Co	1,75
	H	1,45			H	2,0
	Ni	1,9			Sn	$>3,0$
	Co	1,9			Ni	$>2,8$
	Fe	1,9				
	Sn	2,1				

Bei vielen Trennungen ist selbst bei höherer Stromdichte eine Mitausfällung des zweiten Metalles nicht zu befürchten. Es ist der Fall, wenn die zur Wasserstoffentwicklung erforderliche Kathodenarbeit zwischen den entsprechenden Größen für die beiden Metalle liegt.

Bei einfachen Salzlösungen müssen alsdann die beiden Metalle durch den Wasserstoff in der Spannungsreihe getrennt sein und die Ueberspannung der Wasserstoffentladung an dem ersten Metall in gewissen Grenzen bleiben. In Komplexsalzlösungen muß der Wasserstoff stärker komplex sein als das abzuscheidende Metall, jedoch schwächer als das zweite Metall, so daß seine Entladbarkeit im Verein mit der Ueberspannung geringere Energie erfordert als die Entladung des zweiten Metalls[1]). Zur schnelleren Durchführung der Trennungen empfiehlt es sich natürlich immer, mit begrenzter Kathodenspannung und nicht mit konstanter Stromstärke zu elektrolysieren. In vielen Fällen sind Anodenpotential und Widerstand so konstant, daß die Angabe und Einhaltung einer bestimmten Klemmenspannung ausreicht. Es sind Fälle denkbar, in denen beide Größen sich so verändern, daß die Stromstärke in dem Maße abnimmt, wie es für eine Einschränkung der Kathodenspannung in gewissen Grenzen erforderlich wäre. Dann könnte eine derartige Trennung gleichsam automatisch verlaufen.

[1]) Vergl. A. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 136 (1907).

Eine ganz andere Möglichkeit, Metalltrennungen auszuführen, ist die, durch Anwendung geeigneter Depolarisatoren (Oxydationsmittel) das Kathodenpotential unter der kritischen Grenze zu halten, wobei man bis zum Endpunkt der Elektrolyse sehr hohe konstante Stromstärken anwenden kann.

Die Trennung des Kupfers von Nickel aus Nitratlösungen beruht darauf; solange NO_3-Ionen in genügender Menge vorhanden sind, wird Nickel nicht reduziert.

Die letzte Art der Metalltrennungen ist die Abscheidung der zu trennenden Metalle an verschiedenen Elektroden, entweder gleichzeitig oder nacheinander. So einfach diese Trennungsweise zu sein scheint, so schwierig ist dieselbe in den meisten Fällen tatsächlich durchzuführen. Das an der Anode auftretende Superoxyd — es kommen nur Blei und Mangan in Betracht — wirkt offenbar als Salzbildner, wodurch andere Oxyde mit abgeschieden werden können. So enthält bei Gegenwart von Nickel und Eisen gefälltes Mangansuperoxyd beträchtliche Mengen dieser Metalle.

Aehnliche Fehler scheinen nach einer Mitteilung von Vortmann[1]) auch bei Blei eintreten zu können.

B. Theorie der Schnellfällung.

Der Einfluß der Elektrolytbewegung auf die Geschwindigkeit einer Metallabscheidung läßt sich nach W. Nernst[2]) und E. Brunner[3]) auf eine von der Intensität der Bewegung abhängige Größe zurückführen. Es ist dies die Dicke δ der die Elektrode berührenden und an der Bewegung nicht teilnehmenden Flüssigkeitsschicht (s. S. 32), ein Wert, der in einfacher mathematischer Beziehung zur Reaktionsgeschwindigkeit steht.

1. Für Metalle.

Bevor wir auf die Theorie von Nernst-Brunner eingehen, sei eine von Sand[4]) für die Metallabscheidung ohne jede Bewegung des Elektrolyten entwickelte Beziehung abgeleitet, da sich beide Resultate ergänzen und in sehr einfacher Weise zu einem neuen Ausdruck verbinden lassen, der experimentell geprüft werden kann.

---

[1]) Vortmann, Ann. Chem. **351**, 283 (1907) und A. Liebens Festschrift 1906, 748.

[2]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 52—55 (1904).

[3]) Brunner, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 56—102 (1904).

[4]) H. J. S. Sand, Phil. Mag. [6] **1**, 45—79 (1901); Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 641 (1900); Phil. Mag. [6] **9**, 20—41 (1904).

a) *Elektrolyse ohne Flüssigkeitsbewegung.*

Elektrolysiert man eine Metallsalzlösung, beispielsweise diejenige von Kupfersulfat oder Zinksulfat bei einer unterhalb des Zersetzungspunktes liegenden Spannung, so wird nur ein ganz minimaler Strom durch den Elektrolyten gehen und dort nur Konzentrationsverschiebungen veranlassen, — die sich sehr schnell wieder ausgleichen, — eventuell noch depolarisierend wirkende Verunreinigungen im Elektrolyten langsam zerstören. Dieser Strom ruft keinen dauernden Elektrodeneffekt hervor und heißt Reststrom.

1. Elektrolysiert man nun die Kupfersulfatlösung bei einer über der Zersetzungsspannung des Kupfer(II)ions und unterhalb derjenigen des Wasserstoffes liegenden Kathodenspannung, so tritt folgendes an der Kathode ein.

Die zu der Kathode wandernden Kupferionen werden dort nach dem Faradayschen Gesetze entladen. Da die Strommenge der Summe der Ueberführungszahlen von Anion und Kation entspricht, so muß vom ersten Moment an die Abscheidung von Metall dessen Nachschub durch Zuwanderung überwiegen, d. h. die Konzentration an Kupfer(II)ion an der Kathode müßte hiernach schon bei dem ersten Stromstoß auf Null sinken und damit auch die Stromstärke. Verhindert wird nun das Nullwerden beider Größen durch die Nachlieferung von Metallsalz und damit auch von weiterem Metallion infolge der durch die Konzentrationsverschiebung veranlaßten natürlichen Diffusion, ohne die also eine kontinuierliche Elektrolyse undenkbar wäre.

Reguliert man die Stromstärke nicht, so wird auch jetzt noch die Abscheidung dauernd die Nachlieferung von Metallion durch Wanderung und Diffusion überwiegen, also muß die Konzentration an Metallion an der Kathode trotz Diffusion nach einer gewissen Zeit auf Null gesunken sein. Es äußert sich dies durch starken Anstieg der Spannung[1]) oder, wie Sand[2]) sich ausdrückt, durch eine Erhöhung des scheinbaren Widerstandes des Elektrolyten. Die Beobachtung der hierzu erforderlichen Zeit könnte mit Hilfe der später entwickelten Gleichung zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten benutzt werden.

2. Elektrolysieren wir ein Gemisch von Kupfersulfat und Schwefelsäure bei konstanter Stromstärke, so wird zunächst nur Kupfer abgeschieden. Sobald jedoch die Konzentration des Kupfer(II)ions wie im ersten Falle an der Kathode auf Null gesunken

[1]) Vergl. Warburg, Ann. d. Physik [3] **67**, 493 (1899) u. Friedr. Krüger, Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 1 (1903).

[2]) Sand, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 641 (1900).

ist, tritt eine deutliche Entwicklung von Wasserstoff auf, da genügend H-Ion zur Entladung vorrätig ist. Gleichzeitig steigt die Spannung an.

Sand hat nun die Zeit gemessen, nach der bei der Elektrolyse von Kupfersulfat die Entwicklung von Wasserstoff eintritt, und mit den nach folgender Entwicklung rechnerisch erhältlichen Werten verglichen. Aus der Uebereinstimmung beider ging hervor, daß die später angeführte Gleichung (Nr. 5) ohne großen Fehler den Zusammenhang zwischen Konzentrationsänderung, Stromausbeute, Diffusionskoeffizient und Zeit darstellt.

In einer engen Röhre stehen sich zwei Elektroden in solcher Entfernung gegenüber, daß die Konzentrationsänderungen an der einen Elektrodenfläche ohne Einfluß auf die an der gegenüberliegenden sind. Das gelöste Salz diffundiere nach dem Fickschen Gesetz[1]), die Elektrolyse selbst bringe keine Konzentrationsänderungen innerhalb des Elektrolyten hervor, was nur bei konstanten Ueberführungszahlen zutrifft. Die gleichmäßige Anfangskonzentration der homogenen Lösung sei C_0.

Fig. 8.

Elektrodenanordnung zur Ermittlung der Diffusionskonstante nach Sand.

Bei der Elektrolyse wird nach der Zeit t ein Querschnitt im Abstande x von der Kathode eine kleinere Konzentration C_x aufweisen. $\frac{dc}{dx}$ drückt die Aenderung der Konzentration mit der Entfernung von der Kathode aus. Nach dem Diffusionsgesetz ist die pro Zeit- und Flächeneinheit durch die Diffusion an der Kathodenfläche nachgelieferte Salzmenge

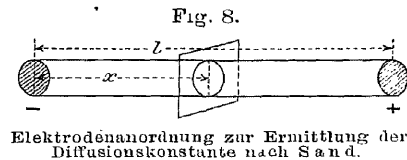
$$F = K \frac{dc}{dx} \qquad (1).$$

d. h. an der Stelle $x = 0$, worin K die Diffusionskonstante bedeutet. Ferner ist

$$C = C_0 \text{ für } t = 0 \text{ zwischen } x = 0 \text{ und } x = \infty \quad . \quad . \quad (2).$$

Die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung mit der Zeit ist nach dem Fickschen Gesetz

$$\frac{dc}{dt} = K \frac{d^2c}{dx^2} \text{ [2])} \qquad (3).$$

[1]) Siehe A. Wüllner, Lehrb. d. Physik 1895, 5. Aufl., I, S. 444.
[2]) Siehe A. Wüllner, Lehrb. d. Physik 1895, 4. Aufl., I, S. 444.

Das Integral dieser Gleichungen lautet

$$C_x = C_0 - \frac{F}{\sqrt{\pi K}} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4Kt}} \; ^{1)} \quad \ldots \ldots (4).$$

An der Elektrode selbst herrscht nach der Zeit t die Konzentration an Sulfat

$$C = C_0 - 2F\sqrt{\frac{t}{\pi \cdot K}} = C_0 - 1{,}1284\,F\sqrt{\frac{t}{K}} \quad \ldots (5).$$

Die durch die Diffusion nachzuliefernde Kupfersulfatmenge F ist gleich der Differenz der pro Zeiteinheit zersetzten Kupfersulfatmenge und der durch Ionenwanderung hinzugeführten auf Kupfersulfat umgerechneten Kupfermenge.

$$F = \frac{i}{96540} - \frac{n_c i}{96540} = \frac{i(1 - n_c)}{96540} \text{ g Aequival.} \quad \ldots (6).$$

Durch Substitution dieses Wertes in Gleichung (5) folgt

$$C = C_0 - \frac{1{,}1284}{96540} i(1 - n_c)\sqrt{\frac{t}{K}} \quad \ldots \ldots (7).$$

Im Augenblick der eintretenden Wasserstoffentwicklung muß die Konzentration C den Wert Null haben, dann ist

$$C_0 = \frac{1{,}1284}{96540} i(1 - n_c)\sqrt{\frac{t}{K}} \quad \ldots \ldots (8).$$

Hieraus ergibt sich die Zeit t, nach der in der Analyse nach S. 51 eine Schwammbildung eintreten kann, wenn man die Stromstärke nicht herabsetzt.

Es ist nämlich

$$t = \frac{C_0^2 K}{\gamma (1 - n_c)^2 i^2} \text{ für } \gamma = \left(\frac{1{,}1284}{96540}\right)^2 \quad \ldots \ldots (9).$$

Dieser Ausdruck bleibt ohne großen Fehler auch bestehen, wenn neben dem Kupfer(II)ion noch ein zweites Ion zur Kathode geführt wird, z. B. $NH_4^{\cdot}$ oder $H^{\cdot}$. Man hat dann nur für die Ueberführungszahl n_c des Kupferions die Ueberführungszahl in erweitertem Sinne, nämlich:

$$n_c = \frac{n_{c\,(Cu)}}{n_{c\,(Cu)} + n_{c\,(NH_4)}}$$

das Verhältnis der vom Strome geführten Aequivalente Kupfer zur Gesamtzahl der vom Strome zur Kathode transportierten Aequivalente zu verstehen.

---

[1]) Die ausführliche Entwicklung ist in der Sandschen Abhandlung nachzulesen. Siehe Phil. Mag. [6] **1**, 45—79 (1901).

Der Ausdruck für t eignet sich unter Weglassung der Größe γ vorzüglich zur Diskussion, von welchen Faktoren eine möglichst schnelle Abscheidung eines schwammfreien Metalls ohne jede Elektrolytbewegung abhängt[1]). Diese Faktoren müssen zur Vergrößerung von t beitragen. Günstig wirken also hohe Konzentration (C), großer Diffusionskoeffizient (K), hohe Ueberführungszahl des Kations (n_c). Leitfähigkeitssalze (z. B. Ammoniumsalze) verkleinern n_c, wirken also ungünstig, komplexe Salze ebenfalls, da in ihnen das Metall vornehmlich zur Anode wandert, man also n_c als negativ auffassen kann, wodurch t verkleinert wird.

Daß die komplexen Salze jedoch anderseits durch ihr Streuungsvermögen die Ausfüllung von Hohlräumen bewirken, also von Vorteil sind, wurde auf S. 52 hervorgehoben.

Wird nun bei der Elektrolyse von Kupfersulfat und Schwefelsäure infolge höherer Stromstärke von Beginn neben dem Kupfer Wasserstoff entladen, so muß bei der Auswertung von F die Stromausbeute α in Rechnung gezogen werden gemäß der Gleichung:

$$F = \frac{1 \cdot \alpha}{96540} \qquad \frac{1 \cdot n_{c\,(Cu)}}{(n_{c\,(cu)} + n_{c\,(NH_4)})\,96540}$$

$$F = \frac{i}{96540}\,(\alpha - n_c).$$

Das Sinken der Kupferabscheidung bei konstant gehaltener Stromstärke kann naturgemäß in diesem Falle nicht durch das erste Auftreten von Wasserstoff, sondern nur durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit, sei es in bezug auf Wasserstoff oder Kupfer, festgestellt werden.

Die angeführten Sandschen Entwicklungen sind unabhängig von der Form der parallel[2]) zu einander stehenden Elektroden und unterliegen nur der Bedingung, daß man den Elektrodenabstand als unendlich groß ansehen kann. Diese Bedingung ist für die Classensche Schale und Scheibenanode ohne Zweifel solange erfüllt, als die Konzentrationsänderung sich nur um Bruchteile eines Millimeter von der Kathode verschoben hat, also l im Vergleiche zu x als unendlich groß angenommen werden kann. Dies trifft, wie wir sehen werden, für die ersten Sekunden der Elektrolyse zu.

---

[1]) H. J. S. Sand, Zeitschr. f. Elektrochem. **10,** 452—454 (1904).

[2]) Statt paralleler Elektrodenflächen können auch konzentrische gedacht werden, da es nur auf die gleichmäßige Stromverteilung auf die Flächen ankommt. Diese Bedingung ist bei den Classenschen Elektroden annähernd erfüllt.

Man kann also sagen: Die Konzentrationsverschiebung, die bei der gleichzeitigen Abscheidung von Metall und Wasserstoff in der Platinschale vor sich geht, solange Anion und Kation mit der Konzentration nicht zu veränderliche Ueberführungszahlen besitzen und nur kurze Zeiten betrachtet werden, kann durch die Gleichung dargestellt werden.

$$C = C_0 - 2F\sqrt{\frac{t}{\pi K}},$$

worin

$$F = \frac{i}{96540}(\alpha - n_c) \text{ ist.}$$

Ersetzt man die freiwillige langsame Diffusion durch eine künstliche Flüssigkeitsbewegung, so ändert sich der Verlauf der Konzentrationsverschiebung vollkommen und kann mit den angeführten Formeln nicht mehr beherrscht werden.

Hierzu eignet sich hingegen die von Nernst und Brunner aufgestellte Entwicklung, wie Amberg[1]) im Aachener Laboratorium an dem Beispiel der Palladiumfällung qualitativ gezeigt hat.

b) Elektrolyse mit Flüssigkeitsbewegung.

Es besteht nach Nernst[2]) und Brunner[3]) ein naher Zusammenhang zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit einer Substanz und der Abscheidungsgeschwindigkeit einer solchen durch Elektrolyse. Beide Vorgänge sind aufzufassen als ein spezieller Fall der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen und werden durch Rühren, d. h. stetiges Erneuern der Trennungsschicht der beiden Phasen bzw. Homogenhalten derselben beschleunigt[4]). In der Tat sind gewisse elektrolytische Reaktionsgeschwindigkeiten auf Diffusionsgeschwindigkeiten bzw. Konvektionserscheinungen zurückführbar, wie wir im vorhergehenden Abschnitt bereits sahen.

Nach Noyes und Whitney[5]) ist jeder sich auflösende Körper an seiner Oberfläche mit einer unendlich dünnen Schicht seiner ge-

---

[1]) Amberg, Ann. Chem. **341**, 235 (1905) u. Dissertation, Aachen 1905. In der nachstehenden Darstellung folge ich ohne größere Aenderungen den Entwicklungen von Amberg.

[2]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 52 (1904).

[3]) Brunner, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 56 (1904).

[4]) Siehe auch W. Herz, Die chemische Analyse, 1907, Bd. III, S. 109.

[5]) Noyes u. Whitney, Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 689 (1897).

sättigten Lösung umgeben, von wo aus er in den Außenraum hineindiffundiert. Letzteren kann man durch Rühren homogen halten. Dann ist die Auflösungsgeschwindigkeit, wenn die Diffusion dem Fickschen Gesetze folgt, proportional der Differenz der Konzentrationen zwischen der gesättigten und der Außenlösung. Nach Noyes und Whitney ist

$$\frac{dm}{dt} = A\,(C - c);\ m = c \cdot v \qquad (1).$$

In dieser Gleichung bedeutet: dm die in der Zeit dt gelöste Stoffmenge; c die augenblickliche Konzentration der Außenlösung; C die Sättigungskonzentration; v das Volumen der Lösung; m die Stoffmenge.

Durch Integration ergibt sich die Auflösungskonstante zu:

$$A = \frac{v}{t} \ln \frac{C}{C - c} \qquad (2).$$

Nernst[1]) und Brunner[2]) fanden nun, daß sich die Auflösungskonstante A darstellen ließ, gleichgültig, ob sich zwischen fester Substanz und Lösung chemische Reaktionen vollziehen oder nicht, durch die Größe

$$A = \frac{D \cdot f}{\delta} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3).$$

Hierin bedeutet D die Diffusionskonstante, f die Berührungsfläche beider Phasen, δ die Dicke der adhärierenden Schicht.

Es ergab sich also

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D \cdot f}{\delta}\,(C - c) \qquad (4),$$

wenn wir die gelösten Stoffmengen durch Konzentrationsgrößen ausdrücken.

In dem folgenden Kurvenbild kommt die gefundene Beziehung klar zum Ausdruck.

Abszisse ist der Abstand der Flüssigkeitsschichten von der Grenzfläche der beiden Phasen, Ordinate die Konzentration; die Größe $\frac{C - c}{\delta}$ stellt sich als der Differentialquotient $\frac{dc}{dx}$ der in Wirklichkeit stetig gekrümmten Kurve am Anfangspunkte $x = 0$ dar. Die stetige Krümmung sagt aus, daß wir keinem sprungartigen Uebergang der Konzen-

[1]) Nernst, l. c.

[2]) Brunner, l. c.

tration C auf c, sondern einem kontinuierlichen begegnen. Also ist die Dicke δ der Diffusionsschicht auch nur eine ideelle Durchschnittsgröße, die dazu mit der Gestalt der Grenzfläche variieren kann. Die Größe hängt nach Nernst und Brunner weiterhin ab von der Rührgeschwindigkeit und der Temperatur und berechnet sich nach Brunner[1]) zu 0,018 bis 0,052 mm (Fig. 9).

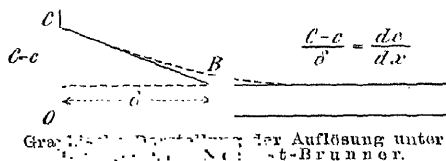



Fig. 9.

Gra[illegible] der Auflösung unter [illegible] -t-Brunner.

Wenden wir nun diese Entwicklung auf die Abscheidung eines Metalls durch Elektrolyse an.

Der Prozeß der Ausfällung eines Metalles zerfällt ebenso wie der der Auflösung in drei Teile. Es sind bei der Ausfällung folgende:

1. *Diffusion des Stoffes nach der Kathodenfläche hin.*

2. *Chemische Reaktion in der flüssigen Phase.*

3. *Uebertritt der flüssigen in die feste Phase (auch die Entladung des Metallions sei hierin einbegriffen).*

Vorgang 1 erfolgt sehr langsam, Vorgang 3 sehr schnell. Der zweite kann je nach der Natur der Reaktion unendlich schnell, mit mittlerer meßbarer Geschwindigkeit oder sehr langsam verlaufen. Die Nachlieferung von Metallion aus primären Salzen vollzieht sich beispielsweise unendlich schnell, diejenige aus komplexen Salzen mit einer endlichen, zwar noch großen aber meßbaren Geschwindigkeit. Zu den äußerst langsam verlaufenden Vorgängen gehören sehr viele der organischen Reaktionen.

Von den aufgezählten drei Teilreaktionen kann durch Rühren der Hauptsache nach primär nur die Diffusion beschleunigt werden[2]). Es fragt sich nun, welchen Einfluß hat deren Beschleunigung auf die Geschwindigkeit der gesamten, sich als Metallabscheidung darstellenden Reaktion.

Wie man leicht begreift, hängt dieser Einfluß nur von dem zweiten Vorgange ab, nämlich der in der Flüssigkeit sich abspielenden Ionenreaktion. Es läßt sich der allgemeine Satz aufstellen: der Einfluß der Flüssigkeitsbewegung hört auf, wenn die Geschwindigkeit der Flüssigkeitserneuerung die Geschwindigkeit der in der Flüssigkeit sich abspielenden Reaktion er-

---

[1]) Brunner, l. c. S. 98.

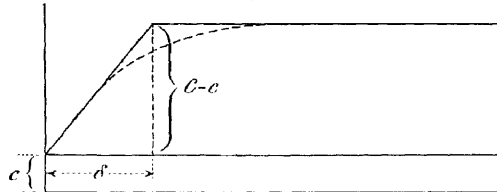
[2]) Vergl. Ruß, Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 641 (1903), und ferner Haber u. Ruß, daselbst **47**, 257 (1904).

reicht hat. Ist letztere unendlich groß, so gibt es demnach keine Grenze des Bewegungszustandes der Lösung, über die hinaus die Reaktion nicht mehr zu beschleunigen wäre.

Ist die Geschwindigkeit der Ionenreaktion (komplexe Salze) eine begrenzte, so kann die Flüssigkeitsbewegung nur bis zu dem Momente beschleunigend auf die Metallabscheidung wirken, in dem die Nachlieferungsgeschwindigkeit durch Flüssigkeitserneuerung gleich der Geschwindigkeit der betreffenden Ionenreaktion ist.

Die Ausfällungsgeschwindigkeit eines Metalls durch Elektrolyse wird also nach Analogie des Lösungsvorganges bei gegebener Stromstärke und Konzentration unter Bewegen des Elektrolyten außer von Temperatur und Diffusionskoeffizient vor allem von der Rührgeschwindigkeit abhängen und wird gleich der Auflösungsgeschwindigkeit sein, wenn die gleiche Konzentrationsdifferenz $C - c$, hier jedoch zwischen der konzentrierteren Außenlösung und der verdünnteren Oberflächenlösung herrscht.

Der Fällungsvorgang kommt in der folgenden Figur, die naturgemäß eine Umkehrung der vorhergehenden ist, zum Ausdruck.

Fig. 10.

Graphische Darstellung der Abscheidung durch Elektrolyse nach Nernst-Brunner und Amberg.

Die Ausfällungsgeschwindigkeit ist für eine gegebene Stromstärke und Anfangskonzentration

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D \cdot f}{\delta} (C - c) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Durch Integration erhält man

$$A - \ln \frac{C - c}{c} = \frac{D \cdot f}{\delta} \cdot t^{1)} \quad (2).$$

Nimmt man die Konzentration der Oberflächenlösung als 0 an, was der Wirklichkeit nahezu entspricht, so ergibt die Integration die Beziehung

$$A - \ln C = \frac{D \cdot f}{\delta} \cdot t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

[1]) A ist die Integrationskonstante.

oder

$$A + \ln \frac{1}{C} = \frac{D \cdot f}{\delta}$$

Das Neue und Wichtigste der Gleichung (1) ist die Darstellung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Dicke δ der Diffusionsschicht, während die übrigen Folgerungen bezüglich des Diffusionskoeffizienten und der Konzentration schon in der Sandschen Gleichung (S. 62) diskutierbar waren. Je kleiner δ ist, desto größer muß nach der Gleichung die Reaktionsgeschwindigkeit werden. δ wird aber umso kleiner, je stärker die Bewegung des Elektrolyten ist.

Amberg[1]) fand bei der Palladiumfällung folgenden Einfluß der Tourenzahl für annähernd vergleichbare Lösungen.

Tabelle 11.

Rührgeschwindigkeit und Stromausbeute nach Amberg.

Nr.	Pd gefällt g	Z_w Stunden	Z_f	$Z_w - Z_f$	n
1	0,77	5,5	1,55	3,95	500
2	0,6	4,45	1,20	3,25	620
3	0,95	4,5	1,91	2,49	800
4	2,3	6	4,62	1,38	1000
Elektroden	Platinschale und Scheibenanode nach Classen.				

In dieser Tabelle bedeutet Z_w die Dauer der Fällung, Z_f die Dauer nach dem Faradayschen Gesetz, n die Tourenzahl des Rührers pro Minute. $Z_w - Z_f$ ist ein reziprokes Maß der Reaktionsgeschwindigkeit und fällt nach der Tabelle mit wachsender Tourenzahl, also steigt die Reaktionsgeschwindigkeit selbst mit derselben.

Durch die Bewegung der Flüssigkeit wird natürlich auch die durchschnittliche Konzentration in der adhärierenden Schicht um die Kathode herum etwas vergrößert. Also muß auch ein Heruntergehen der Spannung zu beobachten sein. Bei den meisten Elektrolysen macht der Betrag etwa 0,1—0,2 Volt für mittlere Stromstärken und Metallmengen aus.

So fand Dony-Hénault[2]) durch rohe Messungen bei der Kupferelektrolyse folgende Resultate, als er das Kathodenpotential mit einer Zinkelektrode verglich.

[1]) Amberg, Ann. Chem. **341,** 235 (1905).
[2]) Dony-Hénault, Bull. Soc. Chim. de Belgique **19,** 141 (1905).

Tabelle 12.

Einfluß der Bewegung auf das Kathodenpotential nach Dony-Hénault.

Stromstärke	0	1,0	1,5	2	2,5	2,7	3	4	4,5
Relatives Potential ohne Bewegung . .	0,36	0,24	0,21	0,18	0,12	0,22	—	0,21	0,30
Relatives Potential mit Bewegung . .	—	0,33	0,314	0,31	0,31	0,32	—	0,36	0,35
Elektrolyt	Schwach konzentrierte, mit Schwefelsäure und Salpetersäure angesäuerte Kupfersulfatlösung.								

Amberg[1]) fand bei der Palladiumfällung folgenden Einfluß der Flüssigkeitsbewegung auf die Elektrodenspannung.

Tabelle 13.

Klemmenspannung und Tourenzahl nach Amberg.

	Tourenzahl n	Klemmenspannung Volt	Elektrolyt
Steigende Tourenzahl . .	1100 1250	1,10 1,05	Schwefelsaure Lösung von Palladosaminchlorid $Pd(NH_3Cl)_2$
Sinkende Tourenzahl . .	1250 800	1,0 1,20	

Bei Potentialbestimmungen unter Stromdurchgang hängen die Meßwerte für die Elektrodenspannung geradezu von der Flüssigkeitsbewegung ab, was bereits auf S. 35 und 36 erläutert wurde.

c) *Versuch zu einer Kombination der Gleichungen von Sand und Nernst-Brunner.*

Die Ableitung von Sand bezieht sich auf die Konzentrationsverschiebung bzw. Reaktionsgeschwindigkeit einer Elektrolyse, die nur auf die Ergänzung des verbrauchten Metallsalzes durch Diffusion angewiesen ist. Diejenige von Nernst-Brunner zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Dicke der adhärierenden Schicht, ohne auf die Diffusionsvorgänge einzugehen, die darin natürlich auch stattfinden.

Der Einsetzung der Sandschen Gleichung in die Nernst-

[1]) Amberg, Ann. Chem. **341**, 235 (1905).

Brunnersche Formel stehen Bedenken entgegen, weshalb ich beide Ausdrücke in folgender Weise miteinander verknüpft habe[1]).

Schaltet man zwei Elektrolysen, die eine mit, die andere ohne Bewegung des Elektrolyten nach dem auf S. 72 abgebildeten Schema in ein und denselben Stromkreis, so kann die Elektrolyse Z_1, die nur auf die Diffusion angewiesen ist, die durch die Elektrolyse Z_2 erreichte Stromausbeute nur eine kurze, nach Sekunden zählende Zeit aufrechterhalten und bleibt dann hinter Elektrolyse Z_2 merklich zurück.

Betrachten wir die Elektrolyse von Kupfersulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure und einer solchen Kathodenspannung, daß von Beginn ein Gemisch von Wasserstoff und Kupfer abgeschieden wird.

Für die Elektrolyse Z_1 ist nach Sand[2])

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{2F}{C_0} \sqrt{\frac{t}{\pi K}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

worin

$$F = \frac{i}{96540} (\varkappa - n_e).$$

Für die Elektrolyse Z_2 ist nach Nernst-Brunner[3])

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D \cdot f}{\delta} (C - c) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

$\frac{dC}{dt}$ ist die Geschwindigkeit, mit der das Kupfersulfat durch Elektrolyse pro Sekunde von der Kathode entfernt wird, und ist also identisch mit der Größe F. Es ist also

$$\frac{dC}{dt} = F = \frac{i}{96540} (\varkappa - n_e) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Ersetzen wir nun die in Betracht kommenden Zeichen durch die in der Gleichung (1) gewählten und beziehen alles auf die Fläche 1, d. h. setzen $f = 1$, so wird die Gleichung 2 die folgende:

$$F = \frac{K}{\delta} (C_0 - C) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4),$$

oder

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{F \cdot \delta}{K \cdot C_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

Bis zu dem Augenblick, wo beide Elektrolysen noch gleiche Stromausbeute aufweisen, muß F in beiden gleich groß sein. Ebenso

---

[1]) A. Fischer, bisher nicht veröffentlichte Untersuchung; darauf hingewiesen Chem.-Ztg. **31**, 25 (1907).

[2]) Siehe S. 64.

[3]) Nach S. 67, wenn man $\frac{dC}{dt}$ absolut nimmt.

die Konzentration C an der Kathode, da diese ja die Abscheidungsgeschwindigkeit bestimmt. So lange ist also Gleichung 1 gleichwertig mit 5, daher

$$\frac{2F}{C_0}\sqrt{\frac{t}{\pi K}} = \frac{F \cdot \delta}{K \cdot C_0},$$

oder nach Umformung

$$t = \frac{\delta^2 \cdot \pi}{4K} \text{ [1]} \qquad (6).$$

Es ergibt sich also eine äußerst einfache Beziehung zwischen der Zeit t, während welcher beide Elektrolysen noch gleiche Stromausbeute aufweisen, der Dicke δ der adhärierenden Schicht und der Diffusionskonstante K. Bei gleichen Diffusionskoeffizienten K und verschiedenen Werten von δ, d. h. verschiedener Tourenzahl verhalten sich

$$t : t' = \delta^2 : \delta'^2,$$

d. h. die Zeiten wie die Quadrate der Schichtdicken.

Bei gleichen Diffusionsschichten und verschiedenen Diffusionskoeffizienten (anderer Salzart) verhalten sich

$$t : t' = \frac{1}{K} : \frac{1}{K'},$$

d. h. die Zeiten umgekehrt wie die Diffusionskoeffizienten.

Die Beziehung kann also benutzt werden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten einerseits, sowie der Dicke der Diffusionsschicht anderseits. Letztere hängt, außer von der Tourenzahl des Rührers noch ab von der Temperatur, der Adhäsion, Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung.

Die Richtigkeit der gefundenen Beziehung ließ sich durch Versuche beweisen.

Diese Versuche erstreckten sich auf die Abscheidung von Kupfer

a) aus dem Sulfate bei Gegenwart von Schwefelsäure;

b) aus dem Kupfernitratammoniak bei Gegenwart von Ammoniumnitrat.

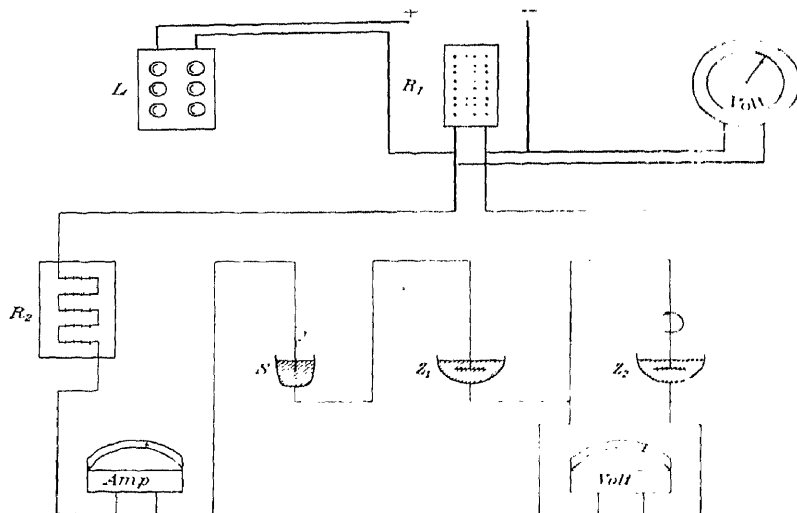
Die Versuchsanordnung ist folgende (Fig. 11, S. 72).

[1] Setzt man die Dimension für die Formelgrößen ein, so resultiert

$$\frac{l^2}{\frac{l^2}{t}} = t$$

eine Zeit.

Der städtische Strom von 110 Volt wurde durch einen Lampenwiderstand L und einen Regulierwiderstand R_1 geschlossen. Von letzterem wurden die Elektrolysen abgeschaltet, ebenso ein Voltmeter, um vor jedem Versuche die Spannung auf denselben Wert einzustellen. In den Nebenschlußstromkreis sind hintereinandergeschaltet: ein Regulierwiderstand R_2, ein Milliampèremeter, ein Silbervoltameter S, eine

Fig. 11.

Versuchsanordnung zur Bestimmung von δ nach A. Fischer.

Elektrolyse mit Flüssigkeitsbewegung Z_2 und eine solche mit ruhendem Elektrolyten Z_1.

Durch ein Voltmeter konnte die Klemmenspannung beider Elektrolysen beobachtet werden. Das Silbervoltameter diente zur genauen Messung der hindurchgeflossenen Strommengen, da die Beobachtung des Ampèremeters infolge fortwährender Schwankungen im Stadtstromnetze nicht ausreichte. Zur Beobachtung der Elektrolysendauer wurde eine Sekundenuhr benutzt, auf der $^1/_5$ Sekunden ablesbar und $^1/_{10}$ noch genau schätzbar waren.

Das Ein- und Ausschalten wurde durch einen gemeinsamen Stromschlüssel vollzogen. Nach dem Unterbrechen wurden die Elektrolysenschalen sofort entleert und gewaschen, während der Platintiegel des Silbervoltameters unverzüglich in destilliertes Wasser gebracht wurde.

Besondere Versuche zeigten, daß bei diesen Manipulationen, in die sich zwei Personen teilten, eine Wiederauflösung von Metall nicht stattfand. Jeder erhaltene Kurvenpunkt wurde durch mindestens einen Kontrollversuch bestätigt.

Die Kupfer- und Silbermengen wurden genauestens gewogen. Die Stromstärke wurde mit Hilfe des Ampèremeters zur Orientierung abgelesen. Da nun dieselbe von Versuch zu Versuch ein wenig verschieden war, so wurden die Kupfermengen auf eine bestimmte Stromstärke von 0,65 Amp. in folgender Weise umgerechnet.

Der Bruch

$$\frac{\text{Ag-Menge}}{\text{Zeit} \cdot \text{Ag-Stromäquivalent}}$$

gibt die durchschnittlich vorhandene Stromstärke i eines jeden Versuches an. Die Kupfermengen wurden daher im Verhältnis von 0,65 : i reduziert, da in den vorhandenen Schwankungsgrenzen Proportionalität zwischen Stromstärke und reduzierter Metallmenge herrscht. Durch diese Umrechnung ergaben sich die folgenden Tabellen und Kurven.

1. Versuchsreihe.

Bedingungen: 0,1273 g Kupfer; 0,1082 g Schwefelsäure; Volumen 125 ccm; Anode 800 Touren pro Minute.

Ungefähr ²/₃ der Strommenge entfiel auf die Kupferabscheidung, der Rest auf die Entwicklung von Wasserstoff.

Tabelle 14.

Kurvenpunkte 1 und 1a (Fig. 12).

gefälltes Ag g	g Cu ohne Rühren	g Cu mit Rühren	Sekunden
0,0040	0,00065	0,00065	5,6
0,0072	0,00110	0,00130	9,8
0,0136	0,00160	0,0020	18,7

2. Versuchsreihe.

Eine zweite Versuchsreihe diente dazu, den Einfluß der H-Ionenkonzentration auf die Lage des charakteristischen Zeitpunktes festzustellen. Die Menge der Schwefelsäure wurde daher auf ¹/₄ herabgesetzt.

Bedingungen: 0,1273 g Kupfer; 0,02705 g Schwefelsäure; Volumen 125 ccm; Anode 800 Touren pro Minute.

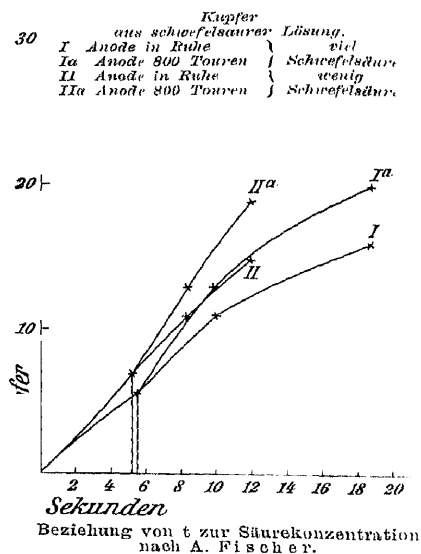
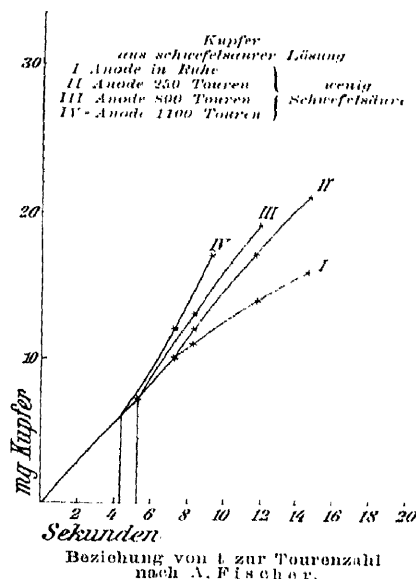
Tabelle 15.

Kurvenpunkte II und IIa (Fig. 12) und III (Fig. 13).

gefälltes Ag g	g Cu ohne Rühren	g Cu mit Rühren	Sekunden
0,0036	0,0007	0,0007	5,2
0,0060	0,0011	0,0013	8,2
0,0086	0,0015	0,0019	11,9

Die Fig. 12 (S. 74) enthält die erhaltenen Kurven. In beiden Fällen liegt der Punkt zwischen 5 und 6 Sekunden, ist also unabhängig von dem Verhältnis der H-Ionen zu den Kupferionen, dessen Kleinerwerden nur dadurch ausgedrückt wird, daß die Stromausbeute im zweiten Falle für beide Kurven größer wird (Fig. 13).

Fig. 12. Beziehung von t zur Säurekonzentration nach A. Fischer.

Fig. 13. Beziehung von t zur Tourenzahl nach A. Fischer.

Zwei weitere Versuchsreihen wurden mit demselben Elektrolyten, die eine bei 250 Touren, die andere bei 1100 Touren erhalten, um den Einfluß der Tourenzahl auf t und damit auf δ zu erkennen.

3. Versuchsreihe.

Bedingungen wie bei 2; Anode 250 Touren pro Minute.

Tabelle 16.
Kurvenpunkte II (Fig. 13).

gefälltes Ag g	g Cu ohne Rühren	g Cu mit Rühren	Sekunden
0,0048	0,0010	0,0010	7,2
0,0060	0.0011	0,0012	8,2
0,0086	0,0014	0,0017	11,8
0,0116	0,0016	0,0021	14,8

4. Versuchsreihe.

Bedingungen wie bei 2 und 3; Anode 1100 Touren pro Minute.

Tabelle 17.
Kurvenpunkte IV (Fig. 13).

gefälltes Ag g	g Cu ohne Rühren	g Cu mit Rühren	Sekunden
0,0058	0,0010	0,0012	7,2
0,0074	0,0012	0,0017	9,2
0,0082	0,0013	0,0019	10

Fig. 13 (S. 74) enthält sämtliche mit diesem Elektrolyten erhaltenen Kurven.

Bei sämtlichen Versuchen wurde zwecks guter Bespülung der rotierenden Anode das in III 3a abgebildete Glaskreuz benutzt.

Der Wert von t liegt für 250 Touren zwischen 6 und 8 Sekunden, für 800 Touren zwischen 5 und 6 Sekunden und für 1100 Touren zwischen 4 und 5 Sekunden. Die Kurven erheben sich verschieden stark über die Nullkurve. Unterhalb 250 Touren scheint nur der Mischungsvorgang im Elektrolyten vorzuherrschen. Darüber hinaus dürfte wohl die mechanische Verkleinerung von δ das sehr deutliche Sinken von t veranlassen.

Die Kurvenpunkte stehen im Einklang mit der Nernst-Brunnerschen Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit (siehe S. 70, Gleichung 2), indem sich die erhaltenen Werte

$$\frac{1}{\sqrt{t}} : \frac{1}{\sqrt{t'}} = \frac{1}{\delta} : \frac{1}{\delta'}$$

verhalten wie

$$\frac{dC}{dt} : \left(\frac{dC}{dt}\right)',$$

was eine überschlägliche Rechnung zeigt.

Aus den sich für t ergebenden Werten können wir die Größe von δ nach der angeführten Gleichung

$$t = \frac{\delta^2 \pi}{4\,K} \text{ zu } \delta = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{4\,K}{\pi}}$$

berechnen.

Der Diffusionskoeffizient für Kupfersulfat ist nach Wiedeburg[1])

$$K_{18^0} = 44{,}79 \cdot 10^{-7}\,(1 - 3{,}467 \cdot c)\ \text{cm}^2/\text{sec},$$

worin c die Konzentration in g Kupfersulfat pro ccm bedeutet. Für unseren Elektrolyten ist

$$K_{18^0} = 44{,}79 \cdot 10^{-7}\,(1 - 3{,}467 \cdot 0{,}0041),$$

$$K_{18^0} = 44{,}15 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{sec} = 44{,}15 \cdot 10^{-5}\ \text{mm}^2/\text{sec}.$$

Die folgende Tabelle enthält die resultierenden mittleren Werte von δ für die Platinschale als Kathode[2]).

Tabelle 18.

Werte von δ und Beziehung zur Tourenzahl nach A. Fischer.

$\sqrt{\frac{4K}{\pi}}$	t	$\sqrt{t}$	δ mm		Mittelwert $f \cdot \delta$	Tourenzahl v
$2{,}37 \cdot 10^{-2}$	6 — 8	2,45 2,83	0,059	0,068	0,0635	250
$= 0{,}024$ mm	5 — 6	2,24 2,45	0,054	0,059	0,0565	800
	4 — 5	2,00 2,24	0,048	0,054	0,0510	1100

Es läßt sich auf diese Weise für jede beliebige Elektrodenform, soweit sie der S. 63 gegebenen Bedingung entspricht, die mittlere Größe von δ bestimmen und dadurch eine Auswahl an Elektroden vornehmen. Die geeignetste ist dann diejenige, welche den kleinsten Wert von δ für eine gegebene Tourenzahl besitzt. Ebenso läßt sich durch diese Messung der Wert etwaiger Zusätze zum Bade beurteilen, deren Wirkung nur eine physikalische sein kann.

---

[1]) Wiedeburg, Ann. d. Phys. [3] 51, 302 (1894).

[2]) Vergl. die Werte von Brunner, Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 56 (1904) und Nernst und Merriam, Zeitschr. f. phys. Chem. 53, 235 (1905).

5. Versuchsreihe.

In einer 5. Versuchsreihe wurde ein komplexes Salz untersucht. Da der Cyankaliumkomplex infolge der außerordentlich leichten Löslichkeit des Kupfers nicht untersucht werden konnte, wurde das Kupfernitratammoniak gewählt, eine Verbindung, die das Metall im elektropositiven Komplex enthält, der also zur Kathode wandert, aber eine begrenzte Reaktionsgeschwindigkeit haben wird.

Bedingungen. 0,1424 g Kupfer; 1,5 g Ammoniumnitrat; 11 ccm 1 n Kalihydrat; 1,0 Amp.; Volumen 125 ccm; Tourenzahl 800 pro Minute.

Tabelle 19.

Kurvenpunkte I und II (Fig. 14).

gefälltes Ag g	g Cu ohne Rühren	g Cu mit Rühren	Sekunden
0,0063	0,0007	0,0007	8.2
0,0120	0,0008	0 0010	10
0,0139	0,0010	0,0013	11,8
0,0175	0,0012	0,0020	14,8

Es ergab sich das Kurvenbild in Fig. 14. Die Zeit t liegt zwischen 7 und 9 Sekunden, während die entsprechende Zeit bei Kupfersulfat zwischen 5 und 6 Sekunden lag.

Fig. 14.

Beziehung von t zur Salzart nach A. Fischer.

Die Dicke der Diffusionsschicht δ kann durch die geringe physikalische Aenderung des Elektrolyten nur wenig beeinflußt worden sein. Aus der Gleichung

$$t = \frac{\delta^2 \pi}{4 K}$$

ist also zu entnehmen, daß die Diffusionskonstante des Kupfernitratammoniaks in der ammoniakalischen Lösung kleiner sein muß als diejenige von Kupfersulfat in Schwefelsäure. Denn dadurch allein ist der viel höhere Wert von t zu

erklären. Die Konstante K würde sich für einen Wert von 0,056 mm für δ (vergl. Tabelle 18, S. 76) ergeben zu

$$K = \frac{\delta^2 \pi}{4\,t} = \frac{0{,}056^2 \cdot 3{,}14}{4 \cdot 8} = 31 \cdot 10^{-5}\ \text{mm}^2/\text{sec}.$$

Aus dem Verlauf der Kurven in Fig. 14 ist weiterhin zu erkennen, daß im Falle des komplexen Salzes sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit wie auch deren Zunahme durch Bewegen des Elektrolyten nicht so erheblich sind wie bei dem primären Salz, dem Kupfersulfat.

d) *Anwendung und Bestätigung der Theorie an praktischen Beispielen der Schnellmethode.*

Ein Vergleich der mit und ohne Rühren erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeit zweier Elektrolyte weit über die Zeit t hinaus an Hand der entwickelten Formeln wäre zwecklos, da die Elektrolyse ohne Bewegen des Elektrolyten sehr bald in ihrem Verlaufe durch die dem Zufall unterworfenen Konvektionsströme bestimmt ist, also nicht mehr der mathematischen Behandlung zugänglich wird.

Die Reaktion unter Bewegen des Elektrolyten läßt sich hingegen an Hand der Formel von Nernst-Brunner bis zum Endpunkt verfolgen. Es muß hiernach in jedem Augenblick die Bedingung erfüllt sein (siehe S. 70, Gl. 2 u. 3):

$$\frac{dC}{dt} = F = \frac{i}{96540}\,(\alpha - n_c) = \frac{K}{\delta}\,(C - c).$$

Die darin vorhandenen Größen sind experimentell bestimmbar, i durch die Messung der Stromstärke, α durch die Stromausbeute, n_c durch den relativen Anteil des Metallions an der Stromleitung. C ist die momentane Konzentration des Elektrolyten und gleich der Anfangskonzentration nach Abzug der nach der Zeit t in Reaktion gebrachten Salzmenge und c die das Potential bestimmende Konzentration, umgerechnet auf Salz, unmittelbar an der Kathode. Diese Gleichung könnte auch zur Bestimmung von n_c dienen, das für viele Fälle noch unbekannt ist.

Die Konzentrationszeitkurve selbst ist eine logarithmische Linie, wie die Integrationsgleichung 2 auf S. 67 zeigt. In Uebereinstimmung mit der Theorie haben die experimentell gefundenen Reaktionskurven (vgl. Fig. 15, 16 und 17) ebenfalls einen logarithmischen Verlauf. Die in den Fig. 15 und 16 abgebildeten Kurven stellen den Reaktionsverlauf der Kupferfällung aus verschiedenen Elektrolyten dar. Fig. 17 bezieht sich auf die Abscheidung des Zinks aus schwefelsaurer Lösung.

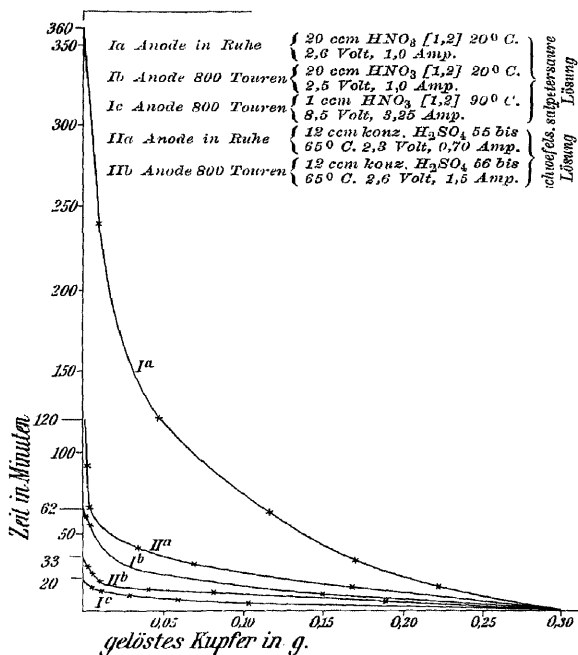
Fig. 15.

Abscheidung von Kupfer aus einfachen Salzen nach A. Fischer.

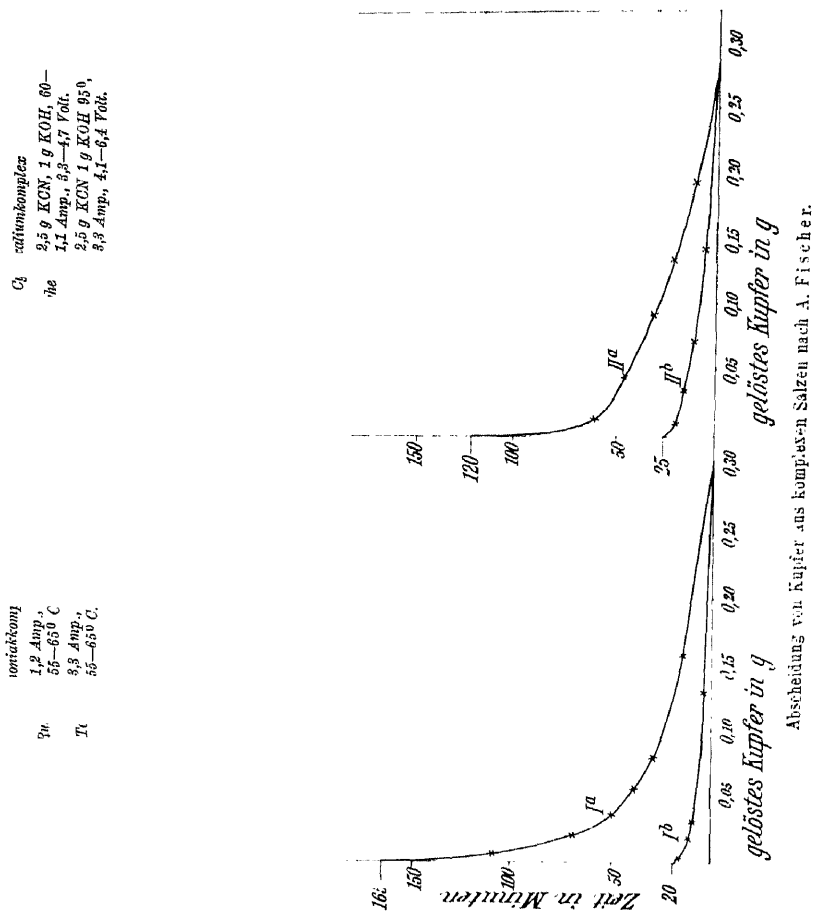
Fig. 15.
- Kurve Ia Kupfer aus salpetersaurer Lösung ohne Rühren.
- Kurve Ib Kupfer aus salpetersaurer Lösung mit Rühren.
- Kurve Ic Kupfer aus salpetersaurer Lösung mit Rühren bei hoher Stromstärke.
- Kurve IIa Kupfer aus schwefelsaurer Lösung ohne Rühren.
- Kurve IIb Kupfer aus schwefelsaurer Lösung mit Rühren.

Fig. 16.
- Kurve Ia Kupfer aus ammoniakalischer Lösung ohne Rühren.
- Kurve Ib Kupfer aus ammoniakalischer Lösung mit Rühren.
- Kurve IIa Kupfer aus Kupfercyankalium ohne Rühren.
- Kurve IIb Kupfer aus Kupfercyankalium mit Rühren.

Fig. 17.
- Kurve Ia Zink aus schwefelsaurer Lösung ohne Rühren.
- Kurve Ib Zink aus schwefelsaurer Lösung mit Rühren.

Bei einem Vergleiche dieser Kurven erscheinen die durch Flüssigkeitsbewegung in salpetersaurer Lösung hervorgerufenen Reaktions-

beschleunigungen besonders auffällig. Aus diesem Grunde und mit Rücksicht auf die Bedeutung dieses Elektrolyten für die Kupfer-

Abscheidung von Kupfer aus komplexen Salzen nach A. Fischer.

bestimmung in der Praxis seien weitere nach dieser Methode erhaltene Versuchsresultate hier angeführt[1]).

Es wurden der Reihe nach variiert die Konzentration an Salpetersäure, die Stromstärke, die Temperatur und die Tourenzahl der

[1]) A. Fischer und C. Hensen, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

Anode. Die Resultate der Geschwindigkeitsmessungen sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 20.

Abscheidung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung nach A. Fischer u. Hensen.

Nr.	HNO_3 (1,2) ccm	Tourenzahl v	Amp.	Temperatur ^{0} Celsius	Dauer Minuten
1	22	0	1,0	20	310
2	20	800	1,0	20	62
3	20	800	2,0	20	60
4	12	800	1,0	20	60
5	2	800	1,0	20	58
6	20	1600	1,0	20	52
7	2	800	2,0	20	48
8	2	800	2,0	95	40
9	1	800	3,25	90	20

Die Resultate sagen folgendes aus.

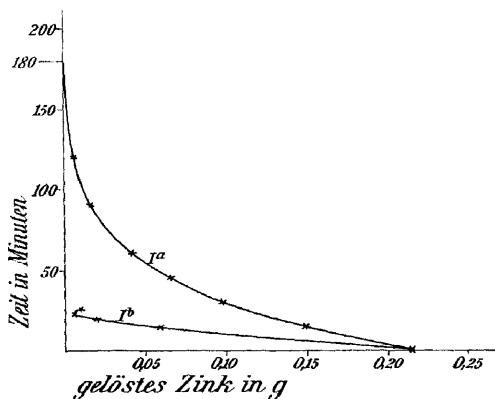
Die Anwendung einer mit 800 Touren pro Minute rotierenden Scheibenanode setzt die Dauer der Reduktion von 310 auf 62 Minuten herab (Versuche 1 und 2).

Eine Erhöhung der Tourenzahl auf 1600 ergab eine weitere Verminderung der Reduktionsdauer um 10 Minuten (Versuch 6).

Die Verringerung der Säuremenge auf 12 und dann auf 2 ccm ergab nur ganz geringe Beschleunigungen unter sonst gleichen Bedingungen (Versuch 2, 4, 5).

Einen ebenso geringen Einfluß hat die Erhöhung der Stromdichte bei größerer Säuremenge (Versuch 2 und 3), während bei kleiner Säuremenge Abkürzung um 10 Minuten, von 58 auf 48 Minuten, eintrat (Versuch 5 und 7).

Fig. 17.

Ia Anode in Ruhe { *6 g K_2SO_4 0,25 ccm konz. H_2SO_4 60° C., 0,7 Amp., 3,8 Volt.*
Ib Anode 600 Touren { *6 g K_2SO_4 0,05 ccm konz. H_2SO_4 60° C., 4,3 Amp., 8,6 Volt.*

Abscheidung von Zink aus einfachen Salzen nach A. Fischer.

Die Erhöhung der Temperatur von 20 auf 95° führt bei geringer Säuremenge zu einer Beschleunigung von etwa 8 Minuten (Versuch 7 und 8), während bei größerer Säurekonzentration überhaupt kein Metall ausfällt. In Versuch 9 wurden sämtliche die schnelle Abscheidung begünstigenden Faktoren vereinigt (kleine Säuremenge, hohe Stromstärke und Temperatur), wodurch die vollständige Reduktion nur 20 Minuten beanspruchte.

Aehnliche Beschleunigungen in der Abscheidung weisen auch die übrigen Metalle, die elektropositiver als Wasserstoff sind, in den Lösungen ihrer primären Salze auf, so z. B. Quecksilber. Bei den Metallen, die elektronegativer als Wasserstoff sind, beobachtet man eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit unter Bewegen des Elektrolyten, von dem Augenblicke an, wo die Wasserstoffentwicklung der mit geringerem Energieaufwand verknüpfte Vorgang ist.

So ist z. B. bei der Reduktion des Zinks aus schwach schwefelsaurer Lösung die Zinkabscheidung zu Beginn der Elektrolyse infolge der Ueberspannung der Wasserstoffabscheidung am Zink der mit geringerem Energieaufwand stattfindende Vorgang. Nach einiger Zeit kann die Konzentration an H-Ion, sei es durch freiwerdende Säure oder durch Temperatursteigerung des Bades so zunehmen, die Ueberspannung des Wasserstoffes jedoch so abnehmen, daß die Wasserstoffentwicklung der Vorgang mit dem geringeren Widerstand wird. Durch Rühren steigt dann sprungartig die Wasserstoffentladung außerordentlich, während die Geschwindigkeit der Metallabscheidung nachläßt. Die Reaktionskurve zeigt infolgedessen einen deutlichen Knick[1]) (siehe Kurve Ib, Fig. 17, S. 81).

Ein eigenartiges Verhalten ließen die komplexen Salze der Metalle nach S. 43—47 vermuten.

Die komplexen Salze mit elektronegativen Metallträgern sollten einen besonders günstigen Einfluß durch eine Elektrolytbewegung erfahren, indem der von der Kathode hinwegwandernde Komplex immer wieder dahin zurückgeführt wird.

Nach S. 63 muß jedoch der Einfluß der Bewegung auf die Reduktionsgeschwindigkeit selbst infolge der Langsamkeit der Nachbildung von Metallionen aus dem Komplex nur sehr gering sein. In der Tat ist letzteres auch der Fall.

So betrug unter vergleichbaren Bedingungen die Beschleunigung

---

[1]) Dieselbe habe ich mit Steinschneider gemeinsam aufgestellt. Vergl. A. Fischer, Chem.-Ztg. 31, 25 (1907).

der Kupferfällung aus Cyankaliumlösung bei 1,0 Amp. und 60 bis 70° nur 26 % der Fällungsdauer ohne Bewegen, der Quecksilberabscheidung aus Ammoniumoxalatlösung nur 50 % und der Antimonfällung aus dem Sulfosalze ebenfalls nur 50 %.

Die Beschleunigung hängt von der Stärke des Komplexes ab. So betrug dieselbe für Kupfernitratammoniak 61 % gegen nur 26 % für den Cyankaliumkomplex, ist also größer bei dem schwächeren der beiden Komplexe.

Bei der Trennung des Kupfers von Zink aus salpetersaurer Lösung läßt sich der Einfluß der Elektrolytbewegung auf die Trennung besonders gut demonstrieren. Bei hoher Tourenzahl der rotierenden Anode lassen sich Stromstärken bis zu 4 Amp. anwenden, ohne daß Zink selbst gegen Beendigung der Kupferreduktion ausgeschieden würde.

Bei einem Verlangsamen der Flüssigkeitsbewegung tritt jedoch gegen Ende des Vorganges sofort Zink auf dem Kupfer auf[1]). Der leichtverlaufende Prozeß der Salpetersäurereduktion findet bei zu langsamer Nachlieferung der NO_3-Gruppe nicht mehr genügend NO_3-Ionen vor, wobei dann die mit höherem Energieaufwand verbundene Zinkabscheidung eintritt.

Die Frage, ob die Reaktionsgeschwindigkeit oder wenigstens die Beschaffenheit des Niederschlages von einer Bewegung der Niederschlagselektrode abhängt, muß verneint werden[2]).

Die Kupferfällung aus saurer und komplexer Lösung und die Bleisuperoxydabscheidung aus salpetersaurem Elektrolyten verlaufen beispielsweise mit derselben Geschwindigkeit, unabhängig davon, ob nun die Anode, Kathode oder nur der Elektrolyt als solcher durch einen Rührer bewegt wird. Das Kleinerwerden der Dicke δ der adhärierenden Schicht hängt demgemäß bei den in der Elektroanalyse üblichen Verhältnissen nicht von der relativen Bewegung der Elektrode gegen die Flüssigkeit ab und auch nicht von der Zentrifugalkraft des Elektrolyten. Das gleiche gilt für die Beschaffenheit des Metallniederschlages.

Das Bewegen des Elektrolyten ist der Theorie nach begleitet von einem deutlichen Heruntergehen der Klemmenspannung (vergl. S. 68 und 69). Bisweilen ist jedoch der Spannungsabstieg ungewöhnlich groß und kann dann nur auf das Verschwinden eines Ueberzuges auf der Anode zurückgeführt werden (vergl. Prakt. Teil Palladium und

---

[1]) A. Fischer, Chem.-Ztg. **31**, 25 (1907) und Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 34 (1908).

[2]) A. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 136 (1907).

Wismut). Merkwürdigerweise wird bei der Reduktion des Kupfers aus ammoniakalischer Lösung unter Rühren bei bestimmten Bedingungen gerade die Bildung von Kupferoxyd an der Anode begünstigt. Dasselbe verschwindet sofort beim Feststellen der Anode.

Bei hohen Stromstärken tritt insbesondere bei schlechtleitendem Elektrolyten häufig ein Spannungsanstieg auf. Dieser rührt, wie A. Fischer gemeinschaftlich mit P. Strom feststellte, von Uebergangswiderständen zwischen der rotierenden Elektrode und dem Elektrolyten her, da die Berührungsfläche zwischen Elektrode und Flüssigkeit der Zentrifugalkraft zufolge umso kleiner wird, je schneller erstere rotiert. Der hierdurch hervorgerufene Anstieg hat für verschiedene Elektroden die folgenden Werte[1]):

Tabelle 21.

Spannungsverlust zwischen rotierender Anode und Elektrolyt nach A. Fischer und Strom.

Elektrode	Elektrolyt	Amp.	Tourenzahl	Spannungsanstieg in Volt
Scheibenanode	7 %ige Salpetersäure	3,45	1150	0,33
Spiralanode	" "	3,45	1150	0,20
Schalenanode	" "	3,45	1150	0,25

Dieser Uebelstand[2]) wird besonders bei Metalltrennungen empfunden, da es bei diesen häufig auf eine genaue Beobachtung der Spannung ankommt. Er wird beseitigt durch Anbringen eines Glaskreuzes (Fig. 23, S. 92) dicht über der Rotationselektrode, wodurch diese genügend vom Elektrolyten umspült wird.

Die im Achsenlager des Stativs auftretenden Oelwiderstände sind nur bei genauen Messungen zu berücksichtigen, weshalb man hier den Strom durch eine Schleifbürste der beweglichen Elektrode zuführt.

2. Für Halogene.

Für die Bestimmung der Halogene hat A. H. W. Aten[3]) auf Grund der Nernstschen Diffusionstheorie eine theoretische Deu-

[1]) Vergl. A. Fischer, Chem.-Ztg. **31**, 25 (1907).

[2]) Die beschriebenen Schwierigkeiten fallen weg, wenn man mit ruhenden Elektroden arbeitet und den Elektrolyten allein bewegt.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **92**, 320 (1918).

MEINEM HOCHVEREHRTEN LEHRER

HERRN GEHEIMEN REGIERUNGSRAT

PROF. DR. DR.-ING. h. c. ALEXANDER CLASSEN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

typischen Verlauf dieser, wie er aus früherem bekannt ist: zunächst ein Ansteigen und dann einen der Grenzstromdichte analogen horizontalen Ast. Dieser entspricht der Unabhängigkeit des Potentials von der Stromdichte, d. h. der Bildung von Silberhalogenid in der Diffusionsschicht statt auf der Elektrode.

Die zugehörige „kritische“ Stromdichte wird rechnerisch erfaßt für den Moment, wo die Hälfte des gebildeten Halogenids an die Anode gebunden wird, die andere Hälfte dagegen in der Lösung entsteht. Sie ist:

$$d_k = \frac{1,117}{\delta} (D_1 C_1 + D_2 C_2),$$

worin δ die Dicke der Diffusionsschicht, D_1 die Diffusionskonstante des Chlorions, D_2 die des Silberions, C_1 die Konzentration der Chlor- und C_2 die der Silberionen in der Lösung sind.

Da nun D_1 und D_2 ungefähr gleich groß sind und C_1 zumeist größer als C_2 ist, so ist die kritische Stromdichte hauptsächlich durch ersteres bestimmt. Je nach der Größe von C_1 erhält man Stromdichtepotentialkurven, welche zu einem hohen oder niederen d_k führen. Bei Werten, welche demjenigen des Löslichkeitsprodukts des Silberhalogenids entspricht ($C_1 = \sqrt{L} = C_2$), ist die Stromdichte gleich Null, und bei noch geringeren wird das Halogenid fast nur in der Diffusionsschicht niedergeschlagen. Der Wert von $\sqrt{L}$ ist für Chlor 10^{-5}, für Brom 10^{-6} und für Jod 10^{-8}.

Man erkennt hieraus, daß auch für die elektroanalytische Fällung diese Naturkonstante von Bedeutung ist, und es folgt aus obiger Ueberlegung, daß man mit einem Potential, welches einem Wert von $c = 10^{-5}$ entspricht, Chlor nicht mehr, dagegen wohl noch Brom und Jod an der Anode abscheiden kann.

An Hand der Stromdichtepotentialkurven, welche für Werte von c von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-7} aufgestellt sind, kann man nun die zu jedem Potential gehörende Stromdichte ermitteln und so die Analyse bis auf den errechenbaren Minimalfehler durchführen. Dieser ist umso kleiner, je kleiner das Löslichkeitsprodukt und je größer die Anfangskonzentration an Halogen.

Das zeigt sich auch, wenn man die berechneten Fehler mit den beobachteten vergleicht. So fand Reedy Verluste von 0,8 % AgBr und 0,2 % AgJ. Die errechneten sind für ersteres 1,1 %, für letzteres 0,2 %. Für AgCl dagegen besteht keine Uebereinstimmung. Die Ursache lag in der Ueberschreitung der kritischen Stromdichte, weshalb das fehlende Chlorsilber im Elektrolyt verblieb. Goldbaum arbeitete wahrschein-

lich mit sorgfältig begrenztem Potential und fand Abweichungen von $2 \cdot 10^{-5}$ g Cl vom Sollwert, während der berechnete Fehler $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ betrug. Diese Chlormenge ist also als Chlorion in der Lösung verblieben.

Man kann es daher als experimentell wie theoretisch bewiesen betrachten, daß die elektroanalytische Halogenbestimmung zu den genauesten Methoden der analytischen Chemie gehört.

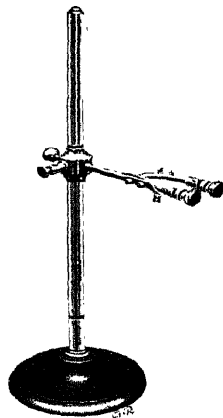
III. Apparatur und Handhabung.

Die Beschreibung der in der Elektrolyse gebräuchlichen Meßinstrumente und Stromquellen und deren Handhabung kann übergangen werden, da sich Ausführliches darüber in den Handbüchern der Elektrochemie und Elektrotechnik vorfindet. Es sei hier außerdem auf Classen, Elektroanalyse, 6. Aufl., verwiesen.

1. Wahl des Elektrolysenstativs.

Wegen der bei der Elektroanalyse ohne Zirkulation des Elektrolyten zu verwendenden Stative sei ebenfalls auf das genannte Werk verwiesen. Neuerdings haben A. Fischer und R. Fresenius ein bequemes Stativ für das Doppelnetz konstruiert, das sich auch für präparative Arbeiten eignet[1] (Fig. 18, S. 87). Bei den elektroanalytischen Schnellmethoden ist die Wahl des Stativs von großer Bedeutung. Es muß einfach, stabil und durchaus zuverlässig, ohne Kontrolle zu betreiben sein.

Fig. 18.

Stativ von A. Fischer u. R. Fresenius.

2. Bewegung des Elektrolyten.

Die Bewegung des Elektrolyten kann auf dreierlei Weise hervorgerufen werden: durch mechanisch wirkende Rührer, durch Gase und durch magnetische Kraft.

Für die analytische Praxis kommt hauptsächlich die erste Methode in Betracht. Das

[1] Ausgeführt von Gebr. Raacke, Aachen.

Bewegen durch Einblasen von Gasen in die Flüssigkeit hat als erster v. Klobukow[1]) ohne Erfolg versucht. Es gelang ihm nicht, die Gase so gleichmäßig durch die Flüssigkeit zu blasen, daß keine Verluste eintraten. F. Fischer und Mitarbeiter[2]) haben später diese Versuche an geeigneterer Apparatur wieder aufgenommen und sie an einer Reihe von Einzelfällungen und auch bei einigen wichtigen Trennungen mit Erfolg angewandt. Es werden entweder Gase wie Luft, Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure, deren Wahl von der Zusammensetzung des Elektrolyten abhängig ist, durch diesen gedrückt[3]). Oder aber, es werden die durch den Vorgang der Elektrolyse freiwerdenden Gase zum Durchmischen verwendet. Dies kann gefördert werden durch Anlegen eines Unterdrucks (Vakuum) oder durch Temperaturerhöhung oder endlich durch Aufwenden solch hoher Stromverhältnisse, daß neben der Metallfällung eine lebhafte Gasentwicklung an den Elektroden auftritt (Koch, Theel)[4]).

Es zeigen diese Versuche, daß eine in vertikaler Richtung angesetzte Strömung zur Bewegung des Elektrolyten genügt. Die Elektroanalyse verlangt aber in vielen Fällen das Einhalten bestimmter Temperaturen, die Vermeidung von Gasbildung an den Elektroden und verwendet vielfach Bäder, welche flüchtige Bestandteile enthalten, wie z. B. Ammoniak, Schwefelammon und Blausäure, die durch hindurchtretende Gase entfernt werden. Alle diese Schwierigkeiten werden von einem durch einen gesonderten Mechanismus getätigten Rührer überwunden. Wirkt dieser so, daß er den Elektrolyt in horizontaler Richtung immer wieder an oder, bei Netzen, durch die Elektroden treibt, so ist hiermit die beste Gewähr für eine sachgemäße Bewegung gegeben.

Auch durch Drehung des Gefäßes ist wiederholt ein Bewegen des Elektrolyten angestrebt worden[5]).

Im Jahre 1907 ist von F. C. Frary[6]) ein Apparat zum Bewegen des Elektrolyten durch magnetische Kraft beschrieben und für wenige Metallfällungen versucht worden, nachdem kurz zuvor von anderer

[1]) Journ. prakt. Chem. (N. F.) **40**, 121 (1889).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 905, 906 (1911); **18**, 809 (1912).

[3]) Dennis und Lemon drücken Luft durch eine Quecksilberkathode, um deren Oberfläche stetig zu erneuern.

[4]) Chem. Zeitg. **37**. 873 (1913) u. **39**, 179 (1915).

[5]) O. Berju, Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde **2**, 456 (1907); C. J. Reed, Elektrochem. and Metallurg. Ind. **7**, 331 (1909); J. T. King, Chem. Metall. Eng. **21**, 25 (1919).

[6]) Frary, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 308 (1907).

Seite ein Patent zum Bewegen auf elektrischem Wege geschmolzener Metalle durch ein starkes magnetisches Feld genommen war.

Das Prinzip beruht darauf, daß ein vom Strom durchflossener Elektrolyt durch Einwirkung eines die Stromlinien kreuzenden magnetischen Feldes bewegt wird. A. Fischer hat diese Methode zur Bewegung von Elektrolyten geprüft, konnte jedoch selbst bei Anwendung starker Elektromagnete und Elektrolysenströme nur eine schwache Bewegung der Flüssigkeit feststellen.

Ein Nachteil dieser Methode besteht außerdem darin, daß die Intensität der Bewegung nicht nur von der Feldstärke des Elektromagneten, sondern auch von der Stromstärke des Elektrolyten abhängig ist. Bei den neuerdings so zahlreich und wichtig gewordenen Metallfällungen und Trennungen bei begrenzter Spannung muß nämlich die Stromstärke gegen Ende der Elektrolyse auf wenige Zehntel eines Ampere verkleinert werden, wodurch auch der Rühreffekt abnimmt, während dieser der Theorie und Erfahrung nach gerade am Schluß der Elektrolyse erst recht gesteigert werden sollte.

Fig. 19.

Elektrolysierapparat nach Frary.

Die von Frary [1]) angegebenen Apparate sind in den Fig. 19 und 20 abgebildet.

Fig. 20, S. 90 stellt den Apparat dar, wie er von Frary zur Bestimmung von Metallen als Amalgame benutzt wird. Neuerdings haben J. M. Knote und W. R. Werk Frarys Apparate erneut verbessert [2]).

Das Bewegen des Elektrolyten auf mechanischem Wege läßt sich in zweierlei Weise vornehmen. Entweder läßt man einen Rührer

[1]) Frary, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1897 (1907).
[2]) Journ. Ind. Eng. Chem. **4**, 544; durch Chem.-Ztg. **36**, R. 565 (1912).

aus nicht leitendem Material, z. B. Glas, zwischen den feststehenden Elektroden sich bewegen, oder aber man macht eine von beiden Elektroden selbst zum Rührer. Das zweite Verfahren hat den Vorzug der Raumersparnis und bequemeren Handhabung, indem außer den Elektroden kein weiterer Apparat in den Elektrolyten gebracht wird, hingegen den Nachteil, daß es einer besonderen Stromzuleitung und Isolation bedarf, einer bewegten Elektrode den Strom zuzuführen. Bei dem ersten Verfahren fällt die letztgenannte Schwierigkeit weg.

Die einfachste und sicherste Bewegungsart des Rührers bzw. der Rührelektrode ist naturgemäß die Rotation, und zwar in gleichbleibender Richtung. Eine hin und her gehende Rotation bringt nach den von A. Fischer mit dem Hugershoffschen [1]) Rührapparat ausgeführten Versuchen schon bei kleiner Tourenzahl eine ziemlich energische Elektrolytbewegung hervor, ist jedoch mit einer Komplikation des Apparates verknüpft, die nicht durch die damit erreichte Steigerung des Rühreffektes gerechtfertigt wird.

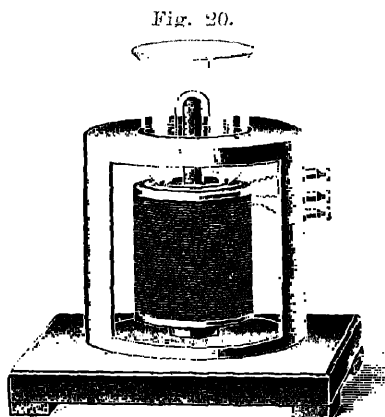



Fig. 20.

mit ... r y.

Eine oszillierende Bewegung des Rührers ist von Denso [2]) für die Zinkelektrolyse vorgeschlagen worden. Er benutzte dazu einen einfachen elektrischen Schellenmechanismus, dessen Kraft jedoch ungenügend zu einer Intensivbewegung des Elektrolyten ist (vgl. S. 18).

Von großem Einfluß auf die Rührwirkung ist die Form des Rührers bzw. der Rührelektrode, wovon S. 93 u. f. die Rede sein wird.

Die Rotationsbewegung wird entweder durch Wasserturbinen, Heißluftmotore, am besten jedoch durch elektrische Motore hervorgebracht, und zwar erhält jede Elektrolyse der gegenseitigen Unabhängigkeit halber zweckmäßig ihren eigenen Motor [3]).

Ein Elektromotor kann nun auf dem Elektrolysierstativ selbst

---

[1]) Hugershoff, Chem.-Ztg. **29**, 1208 (1905).

[2]) Denso, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 463 (1903).

[3]) Siehe dagegen die Versuche von A. M. Fairlie und A. J. Bone (Elektrochem. and metall. Ind. **6**, 19, 58 [1908]).

oder auf einem Hilfsstativ angebracht sein. Letzteres trifft zu in den von Wimmenauer[1]), Paweck[2]), Amberg[3]), Exner[4]), Dony-Hénault[5]), Sand[6]), F. M. Perkin[7]), Price und Judge[8]) und

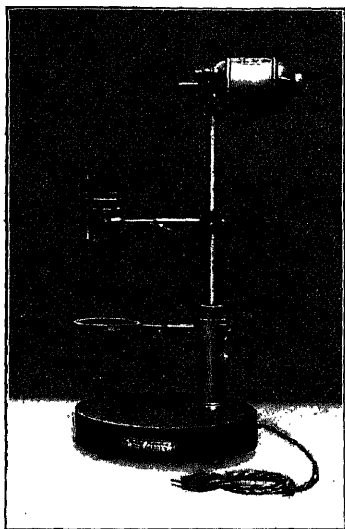
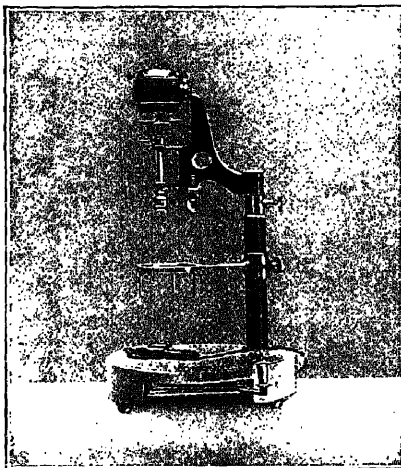
Fig 21.

Stativ von A. Fischer.

Fig. 22.

Stativ nach K. Wagenmann

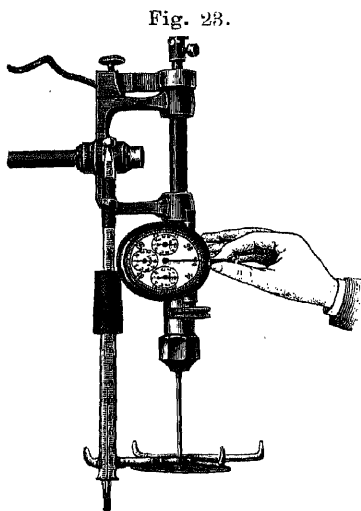
W. D. Treadwell[9]) angewandten Apparaten, sowie der Konstruktion von R. Rauser[10]) und C. Hütter[11]).

Die mit der Verwendung von Seilen zur Uebertragung der Bewegung vom Motor auf den Rührer verbundenen Schwierigkeiten werden dadurch vermieden, daß man den Motor auf das Elektrolysierstativ selbst setzt, was allerdings eine stärkere Ausführung desselben

[1]) Wimmenauer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **27**, 3 (1901).
[2]) Paweck, Elektrochem. Zeitschr. **10**, 243 (1904).
[3]) Amberg, Ann. Chem. **341**, 235 (1905).
[4]) Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903).
[5]) Dony-Hénault, Bull. Soc. Chim. de Belgique **19**, 140 (1905).
[6]) Sand, Journ. Chem. Soc. London **91**, 374 (1907).
[7]) F. M. Perkin, Chem. News 88, 102 (1903).
[8]) Price und Judge, Chem. News **94**, 18 (1906). Dieselben verwenden als Rotator für die Elektrode die im Kugellager laufenden Pedale eines Fahrrades.
[9]) „Elektroanalyt. Methoden", Berlin 1915, S. 51.
[10]) Zeitschr. f. angew. Chem. **34**, 643 (1921).
[11]) Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 60 (1922).

bedingt. Dieser Weg ist eingeschlagen worden von A. Fischer[1]), Groll[2]), Köster[3]) und Wagenmann. Gooch und Medway[4]) und Shepherd[5]) befestigen den Motor an der Tischwand und stellen das Elektrolysierstativ unter demselben auf.

Groll, Köster und Wagenmann bringen den Motor an dem Stativ, in der Verlängerung der Anodenachse nach oben, an. Den Nachteil, daß die Elektrodengase unmittelbar an den empfindlichen Elektromotor gelangen, vermeidet man durch säuredichte Einkapselung des Motors (Fig. 21 und 22, S. 91). A. Fischer setzt einen solid gebauten Motor auf die Achse des Stativs und überträgt die Rotation von Motor auf Rührer durch eine biegsame Stahlwelle, die ausgewechselt werden kann (Fig. 21).

Fig. 23.

Anode mit Glaskreuz und Messung der Tourenzahl nach A. Fischer.

Zur Ergänzung der Fig. 21 sei kurz folgendes angeführt. Der mit horizontaler Achse und deshalb äußerst leicht laufende Motor ist um die Stativachse drehbar auf das Stativ aufgesetzt. Der den Rührer tragende Arm ist auf dem Hohlstab vertikal verschiebbar befestigt und kann horizontal verschoben, sowie durch Drehung in horizontaler und vertikaler Ebene in jede gewünschte Lage gebracht werden. In die Rührachse können Elektroden beliebiger Form sowie Glasrührer jeder Art zentriert eingesetzt werden.

Der Elektrolysierbehälter ist auf einer aus Isolationsmaterial hergestellten und in den Fuß des Stativs erschütterungsfrei eingesetzten Röhre verschiebbar befestigt und kann gleichfalls beliebig verstellt werden. In den Fuß des Stativs ist gewöhnlich der für den Motor dienende Tourenregulator eingebaut.

K. Wagenmann verbindet Motorachse und Drehachse des Rührers direkt miteinander (Fig. 22, S. 92). Zur Aufnahme des Elektrolysier-

[1]) Vgl. A. Classen, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 181 (1907).
[2]) Groll, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 698 (1905).
[3]) Köster, Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde 1, 185 (1906).
[4]) Gooch und Medway, Amer. Journ. Science Sill. [4] 15, 320 (1903).
[5]) Shepherd, Journ. physical. Chem. 7, 568 (1903).

bechers dient ein Ring, in den dieser je nach Größe gehängt oder nach Einlegen eines Drahtnetzes gestellt werden kann.

Die Tourenzahl des Motors wird zweckmäßig durch einen Tourenzähler im Betriebe von Zeit zu Zeit kontrolliert.

Fig. 23, S. 92 zeigt die von A. Fischer dazu getroffene Anordnung. Die auf den äußerst leicht laufenden Tourenzähler aufgesetzte Holzrolle wird durch Reibung mitgenommen und so das Zählwerk in Bewegung gesetzt. In dieser Figur ist außerdem das auf S. 75 und 84 erwähnte Glaskreuz mit Thermometer dargestellt.

Die biegsame Welle tritt auch in Konstruktionen auf, bei welchen Motor und Rührvorrichtung nicht auf einem Stativ sich befinden, sondern getrennt montiert sind. Ersterer ist mit einem Vorgelege versehen, welches eine stufenweise Regulierung der Tourenzahl ermöglicht. Diese Trennung hat wohl vor allem in solchen Laboratorien Wert, wo der Motor gelegentlich auch zu anderen Zwecken verwendet werden soll[1]).

Weitere Apparaturen beschreiben L. Bertiaux[2]), A. Kling und A. Lassieur[3]) und Cherbonnier[4]).

3. Form und Material der Elektroden.

a) Die Form.

Außer den allgemein bekannten Elektroden sind zu der Schnellelektrolyse die verschiedensten Elektrodenformen vorgeschlagen worden, für deren Durchbildung folgende Bedingungen maßgebend waren: große Oberfläche der Kathode bei geringem Platinverbrauch und gleichmäßiger, wie möglichst geringer Abstand der Elektroden voneinander, während die Form im übrigen eine beliebige sein konnte. Sollte jedoch eine Elektrode gleichzeitig als Rührer dienen, so mußte sie so gestaltet sein, daß eine möglichst große Mischung des Elektrolyten erzielt wurde.

Unter diesen Gesichtspunkten sind die vorgeschlagenen Elektroden zu betrachten. Für die Platinschale sind die folgenden vier Anoden verwandt worden.

Fig. 24 S. 94 stellt die Scheibenanode nach Classen dar, die sich vorzüglich für hohe Tourenzahl des Motors eignet. Da die Elektromotore gerade bei hohen Touren am zuverlässigsten laufen, so ist die Anwendung der einfachen Anodenscheibe sehr zu empfehlen. Sie wurde benutzt von Amberg, Köster, Fischer und Boddaert und wird im Aachener Institute fast durchweg angewandt.

[1]) Konstrukteur: F. Köhler, Leipzig.
[2]) Bull. soc. chim. de France [4] **55**, 1030 (1924); Chem. Zentralbl. **1924**, II. 2065.
[3]) Chim. et Ind. **4**, 457 (1920); Chem. Zentralbl. **1921**, II. 714.
[4]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **7**, 9 (1925); Chem. Zentralbl. **1925**, II. 840.

Einer bei Gebrauch derselben auftretenden Erscheinung sei nochmals gedacht. Infolge der Zentrifugalkraft steigt der Elektrolyt an den Wandungen der Platinschale hoch, wodurch sich die Anode freilegt. Es entstehen hierdurch unregelmäßige Spannungsschwankungen. Dieselben lassen sich jedoch beseitigen durch ein dicht über der Scheibe angebrachtes Glaskreuz (siehe Fig. 23), wodurch dieselbe selbst bei hohen Tourenzahlen gleichmäßig mit Flüssigkeit bedeckt bleibt. Die gleiche Erscheinung tritt auch bei den übrigen Anodenformen, zum Teil jedoch in verminderter Stärke auf (vgl. S. 84).

Eine sehr starke Flüssigkeitsbewegung bewirkt die im Aachener

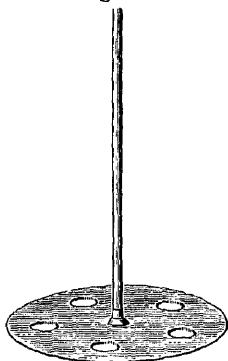
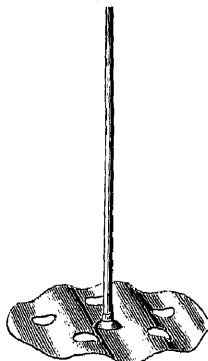
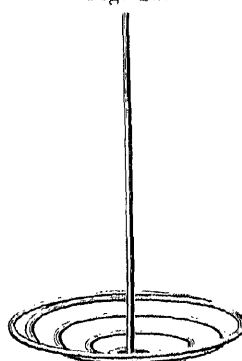



Fig. 24. Scheibenanode nach Classen. Fig. 25. Wellenanode. Fig. 26. Spiralanode nach Exner.

Institute zuerst angewandte neue Wellenanode schon bei kleinen Tourenzahlen und ist daher für manche Fälle sehr empfehlenswert (siehe Fig. 25, S. 94).

Von E. F. Smith[1]) und seiner Schule wird vorzugsweise die in Fig. 26 abgebildete Spiralanode angewandt.

Handelt es sich darum, gleichzeitig an Anode und Kathode einen Niederschlag zu erhalten, so empfiehlt sich die von Köster im hiesigen Institute benutzte Korbanode (siehe Fig. 27, S. 95). Eine ähnliche der Schale konzentrische Anode[2]) benutzt Julia Langness[3]) zur Ver-

[1]) Vgl. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1595 (1904).

[2]) Diese Anode wurde im Aachener Institute schon vor vielen Jahren angewandt.

[3]) Julia Langness, Dissertation. Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 459 (1907).

ringerung des Anodenabstandes und der Flüssigkeitsmenge, um so bei Anwendung der Platinschale höchste Beschleunigungen in der Metallabscheidung zu erzielen.

An Stelle der Platinschale benutzten Gooch und Medway einen rotierenden Platintiegel von in Fig. 28, S. 95 dargestellter Form. Als Anode dient ein Platindraht oder Blech von geeigneter Dimension. Die Vorrichtung ist nicht sehr empfehlenswert, da der ziemlich schwere Tiegel nur schwierig zu zentrieren ist, so daß leicht Flüssigkeitsteile in das Innere desselben gelangen oder sogar aus dem Becherglase herausgeschleudert werden. Während Gooch und Medway den Tiegel

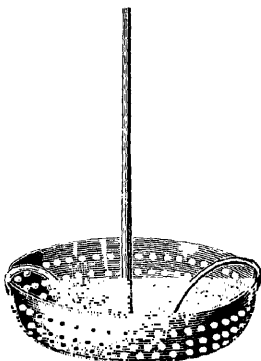
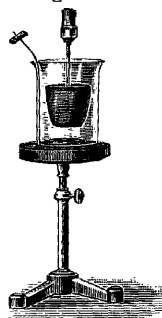
Fig. 27.

Korbanode nach Classen.

Fig. 28.

Rotierender Tiegel nach Gooch und Medway.

mittels Gummistopfen an dem eingespannten Metallstab befestigen, stülpt Fischer den Tiegel über die zu demselben gehörige Holzform und bedeckt denselben durch einen oben durchlochten Platindeckel (siehe Fig. 28).

Shepherd benutzt eine rotierende Platinscheibe als Kathode. Dieselbe hat jedoch den Nachteil, daß die Metalle an dem Rande derselben in pulveriger Form abgeschieden werden. Eine von Perkin[1]) angewandte Kathode ist eine mit hoher Tourenzahl rotierende Spirale (siehe Fig. 29, S. 96), die jedoch nach A. Fischer zu geringe Oberfläche besitzt, um unter den von Perkin angegebenen Bedingungen festhaftendes Metall zu liefern. Sie mag gelegentlich zur Abscheidung sehr kleiner Metallmengen gute Dienste leisten.

[1]) Perkin, Chem. News **93**, 283 (1906).

Die weiteren zur Benutzung vorgeschlagenen Kathoden sind netzförmige.

So empfiehlt Paweck [1]) eine senkrecht gerichtete rotierende Netzscheibe als Niederschlagselektrode, Acree [2]) jedoch eine hori-

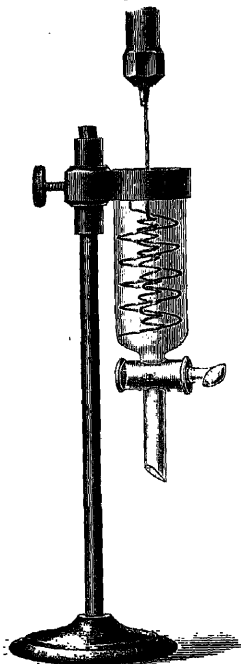



Fig. 29. Rotierende Spiralkathode nach Perkin.

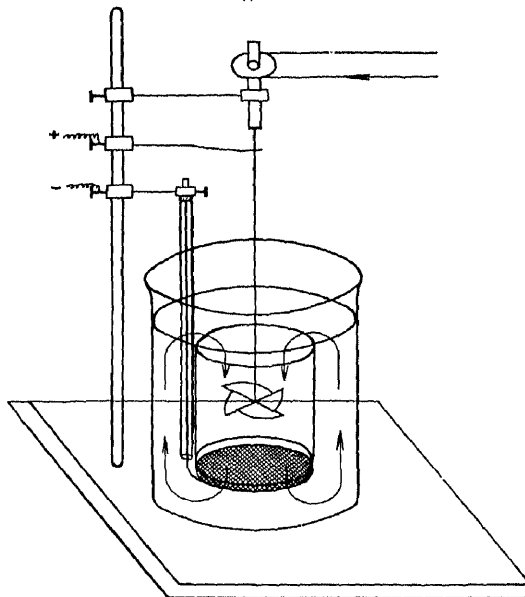



Fig. 30. Elektroden nach Acree.

zontal angebrachte ruhende kreisförmige Netzkathode, während die Flüssigkeit durch eine propellerartige, rotierende Anode durch das Netz hindurchgepreßt wird (siehe Fig. 30, S. 96). Die hindurchgedrückte Lösung steigt an der Außenfläche längs eines in die Flüssigkeit eintauchenden Glaszylinders wieder nach oben, um dann von neuem zum Netz befördert zu werden. Die Anordnung ist sehr sinnreich und deshalb hier abgebildet, obgleich sie ohne großen praktischen Wert

[1]) Paweck, Elektrochem. Zeitschr. **10**, 243 (1904).
[2]) Acree, Amer. Chem. Journ. **35**, 313 (1906).

ist. F. M. Perkin, Price und Judge benutzten einen um seine Achse innerhalb der kreisförmigen Drahtanode rotierenden Drahtnetzzylinder. A. Fischer verwendet zwecks besserer Stabilität des Netzes und Platinersparnis statt dessen ein über einen zylindrischen Träger aus Glas oder Porzellan gezogenes, ähnlich geformtes rotierendes Platinnetz (Fig. 31, S. 97).

Diese Elektrode leidet jedoch unter dem Nachteile, daß der Glaskörper bei höheren Stromstärken, sowie unvorsichtiger Behandlung

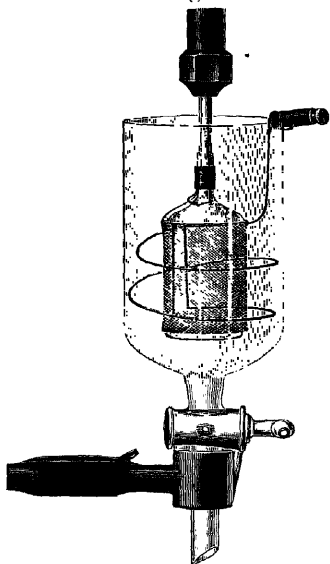



Fig. 31. Rotierende Netzkathode nach A. Fischer.

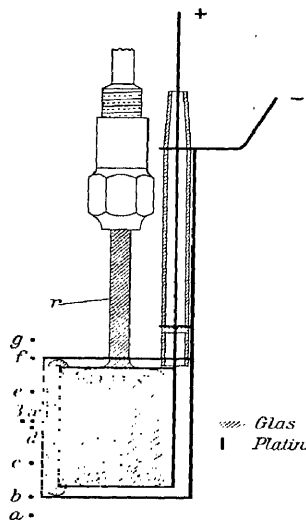



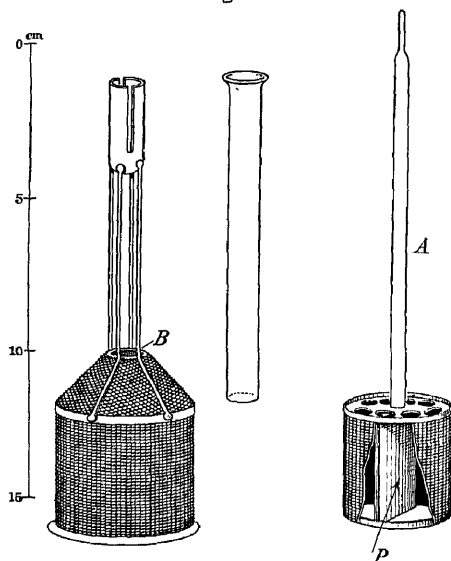
Fig. 32. Netzelektroden nach A. Fischer.

leicht springt, während die Herstellung der Porzellankörper längere Zeit erfordert. A. Fischer[1]) benutzt daher zwei konzentrisch angeordnete ruhende zylindrische Platinnetze[2]), in deren Mitte ein Glasrührer von geeigneter Form rotiert (siehe Fig. 32, S. 97). Die

[1]) A. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 469 (1907).

[2]) Die Firma G. Siebert, Hanau, hat diese Elektroden auf Veranlassung von A. Fischer zuerst hergestellt und versieht dieselben neuerdings mit angeschweißten Netzen nach O. Scheen, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 257 (1908), während W. C. Heraeus, Hanau, diese Elektroden außerdem mit Quarzglasisolation ausstattet.

Einrichtung ist einfach und bequem und für alle Arten von Metallfällungen verwendbar. Sie erlaubt zudem, das Elektrodenpotential während der Elektrolyse dauernd zu beobachten, indem man das kapillare Ende einer Hilfselektrode an eine der durch a—g oder α und β bezeichneten Stellen des Elektrolyten bringt und die mit der Kathode[1]) gebildete Potentialdifferenz durch Kompensation mißt (vgl. S. 117 u. f.).

Fig. 33.

Netzelektroden nach H. J. S. Sand

Die wirksame Oberfläche dieser Elektrode beträgt 66 qcm[2]). Dasselbe gestatten die von Sand[3]) angegebenen, in Fig. 33, S. 98 abgebildeten Netzelektroden. Sie sind jedoch insofern unbequem zu handhaben, als der rotierende Zylinder A von dem ruhenden Zylinder B vollständig umschlossen wird. Durch diese Anordnung sind nämlich Quecksilberkontakte erforderlich, um den Strom während der Rotation mit Sicherheit der inneren Elektrode zuführen zu können, da Spannungsschwankungen bei den Potentialmessungen vermieden werden müssen.

Zwei weitere Elektrodenformen gibt W. D. Treadwell an (Elektroanalytisch. Methoden S. 52). Hildebrand[4]) benutzt zur Schnellbestimmung der Halogene eine horizontal gerichtete, rotierende kreisförmige Netzanode (Fig. 34, S. 99) unter Verwendung einer Quecksilberkathode. Letztere dient zur Aufnahme des aus

[1]) Die Kathode wird von der an dem Rührarm des Stativs (S. 91) befestigten Anode getragen, jedoch getrennt von dieser gewogen.

[2]) Die Formel dazu: Oberfläche $S = 2\pi d l b \sqrt{n}$, worin d die Dicke des Drahtes, l und b die Länge und Breite des Netzes und n die Anzahl Maschen pro Quadratzentimeter. Siehe A. Sieverts und W. Wippelmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **87**, 169 [1914]. Weitere Berechnungen siehe auch W. D. Treadwell, op. cit. S. 41.

[3]) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. **91**, 374 (1907).

[4]) Hildebrand, Dissertation. Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 447 (1907).

dem Halogensalz stammenden Alkalis, das nach Zersetzung des gebildeten Amalgams titriert werden kann. Um dies bequem zu ermöglichen, bedient sich Hildebrand der in Fig. 34 abgebildeten Zelle, in der die bekannte Kellnersche Schaltung benutzt ist.

Mit diesem Apparat lassen sich außer den Alkalien auch Barium und Strontium und außer den Halogenen noch andere Ionen, wie

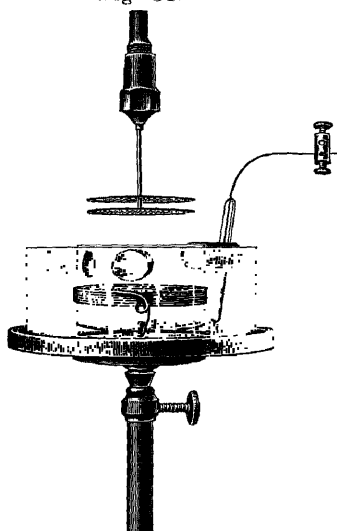



Fig. 34. Zelle und Elektrode nach Hildebrand.

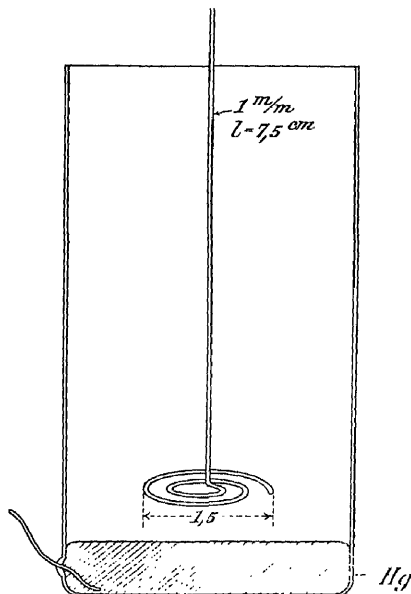



Fig. 35. Zelle und Elektrode nach Kollock u. Smith.

Rhodan-, Ferro- und Ferricyan-, Kohlensäure- und Phosphorsäureionen sehr genau bestimmen (vgl. S. 258 u. f).

Kollock und Smith benutzen zur Bestimmung der Schwermetalle die in Fig. 35, S. 99 abgebildete Quecksilberkathode, während der Elektrolyt durch eine spiralförmige Anode bewegt wird. Sie hat durch ihre verschiedenen Bearbeiter einige unwesentlichen Aenderungen erfahren. W. Böttger[1]) stellt sie auf kleine Glasfüße, P. Baumann biegt den seitlich eingeführten Platindraht außerhalb des Gefäßes zu einer Schlinge, deren Ende er 5 mm oberhalb der

[1]) Siehe Fußnote [1]) bis [3]) S. 19.

Einschmelzstelle an das Glas anschmilzt. Er gibt dem Gefäß solche Dimensionen, daß einerseits eine möglichst große Quecksilberoberfläche erreicht wird, anderseits aber auch durch das Gewicht desselben die Genauigkeit der Wägung nicht leidet. Mit 80 bis 90 g, herrührend von etwa 25 g Leergewicht des Gefäßes und etwa 60 g Quecksilber, ist hier bereits eine obere Grenze erreicht. Das Gefäß ist 40 mm weit und 70 mm hoch. Es besitzt unweit des Bodens einen seitlichen Tubus, in den ein rechtwinklig gebogenes, mit Glashahn versehenes Abflußröhrchen eingesetzt werden kann. Es dient einem weitgehenden, bequemen Ablassen der Elektrolysier- und Waschflüssigkeit.

H. Alders und A. Stähler[1]) verwenden als Zelle ein Jenaer Stehkölbchen von 75 bis 100 ccm Volumen und kurzem 25 mm weitem Hals. Im Boden des Gefäßes sind drei kurze, 0,6 bis 0,7 mm starke Platindrähte eingeschmolzen, mit denen das Gefäß auf einer blanken Kupferplatte steht, welche den Strom zuführt. Der Boden des Gefäßes ist nach oben gewölbt, so daß das Quecksilber eine ringförmige Gestalt annimmt.

Die Anodenform ist im wesentlichen die der Fig. 35 geblieben, doch verwendet Baumann zwei 3 mm voneinander abstehende runde, horizontalgelagerte Drahtnetzscheiben von der Art der Hildebrandschen (Fig. 34).

Die Schwierigkeiten bei der Verwendung des flüssigen Quecksilbers haben zeitig zur Benutzung verquickter Elektroden geführt. Die sog. starre Quecksilberkathode besitzt nach den neueren Angaben von H. Paweck und E. Walther[2]) ebenfalls die Form des Drahtnetzzylinders und besteht aus Messing, welches nach den untenstehenden Angaben mit einer Quecksilberschicht überzogen wird. Die Netzfläche beträgt 60 qcm und besitzt je Quadratzentimeter 64 Maschen bei einer Drahtstärke von 0,2 mm oder 49 Maschen bei 0,3 mm. Als Stiel dient ein Messingstab von 12 cm Länge und 0,5 bis 1 mm Stärke.

Die Verquickung erfolgt folgendermaßen: Das durch Beizen in verdünnter warmer Schwefelsäure (1 : 10) gereinigte und mit Wasser gewaschene Messingnetz wurde unter Stromschluß in 200 ccm einer Quecksilberchlorid- oder -nitratlösung, welche mit 2 bis 3 ccm Salpetersäure angesäuert war, eingesetzt und mit einer Stromdichte von $ND_{100} = 0,2$ bis 0,3 Amp. 1 bis 1 ½ Stunden elektrolysiert. Innerhalb dieser Zeit hat sich eine genügende Quecksilbermenge abgeschieden. Wurde länger elektrolysiert, so schied sich das Metall in Tropfenform

[1]) Siehe Fußnote [2]) S. 19.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 64, 89 (1924).

ab, welches vom Netz abgeklopft werden mußte. Das verquickte Netz wird mit Wasser gewaschen und dann in heiße, verdünnte Salzsäure getaucht, wodurch das graue, matte, festhaftende Metall silberglänzend wird. Das Netz wird wieder mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, bei mäßiger Temperatur über einer Asbestplatte getrocknet und nach 10 Minuten langem Stehen im Exsikkator zur Wägung gebracht. Nach der Analyse und Auswägung des Niederschlages wird letzterer vom Netz durch verdünnte Säure gelöst; nach dem Waschen und Trocknen in oben angeführter Weise ist das Netz ohne neuerliche Verquickung für eine weitere Analyse zu verwenden. Man schlage nicht verschiedene Metalle auf einem Netz nieder. Der Messingstiel, welcher auch aus anderem Metall bestehen kann, wird so weit verquickt, als ihn die bewegte Flüssigkeit berührt.

Bei den Arbeiten Pawecks mit dieser Kathode dient eine rotierende Platinspirale als Anode, das Elektrolytvolumen beträgt 100 ccm.

Während also bei der flüssigen Quecksilberkathode die Form durch die Gefäßwandungen und die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegeben ist, erhält die starre Quecksilberkathode diese durch einen Träger aus dem den Strom leitenden Metall (Platin, Messing). Das gleiche gilt auch von solchen Amalgamelektroden, welche einem Vorschlag G. Vortmanns folgend durch die gleichzeitige Fällung von Quecksilber und dem zu bestimmenden Metall gebildet werden. Dieser Kunstgriff findet bei elektroanalytischen Arbeiten immer wieder Anwendung.

b) *Das Material.*

Als Elektrodenmaterial dient vorwiegend das Platin zumeist in Legierung mit 10 % Iridium. Seine weitgehende Unangreifbarkeit, Glühbeständigkeit und Bearbeitbarkeit sichert ihm eine bevorzugte Stelle bei elektroanalytischen Arbeiten. Sein hoher Preis dagegen hat schon frühzeitig zu Versuchen geführt, es durch andere Metalle zu ersetzen.

Die hier aufgewandten Bemühungen gehen in vierfacher Richtung. Erstens handelt es sich darum, das vorhandene Platin zu schonen und oberflächlich beschädigtes zu regenerieren, zweitens um die Verringerung der zu verwendenden Platinmenge durch Verkleinern der Elektrodenoberfläche oder Verwendung oberflächlich platinierter Elektroden, drittens um die Benutzung von Platinersatzstoffen und viertens um die Verwendung anderer Metalle oder Metallegierungen wie Kupfer und Messing, welche weder von dem zu

verwendenden Bade noch dem niederzuschlagenden Metall merklich verändert werden oder aber, wenn doch, so nieder im Anschaffungspreis stehen, daß sie leicht erneuert werden können.

1. Zur größtmöglichen Konservierung der verwendeten Platinelektroden gehört es, daß man eine direkte Fällung solcher Metalle, welche sich mit ihm legieren, wie Zinn und Zink, möglichst vermeidet. Man überzieht in diesem Falle die Elektroden mit einem Schutzmetall, wie Kupfer, Silber u. a. m. Die Verfahren hierzu, wie auch die zu wählenden Metalle sind im praktischen Teil bei den einzelnen Metallen angegeben. Ebenso selbstverständlich ist es, daß man die Metallniederschläge nicht in Agentien löst, welche, wie Königswasser oder Brom und Salpetersäure, Platin lösen. Auch ist es nicht angängig, mit Metall bedeckte Platinelektroden in Salzsäure, Alkalichlorid- und -cyanidlösungen als Anode zu belassen. Man befolge die bei den einzelnen Metallen angegebenen Wege, um sie vom Platin zu lösen.

Haben gleichwohl Platinelektroden durch eine ganz leichte, oberflächliche Legierung mit Wismut oder Quecksilber z. B. das schwarze Aussehen platinierter Elektroden bekommen, so behandle man mit Salpetersäure. Bleibt die Schwärzung bestehen, so glühe man in der Besenflamme des Gebläses oder in einem geeigneten elektrisch geheizten Ofen aus. Die aufgerauhte Oberfläche sintert dann zumeist ohne Gewichtsverlust zusammen und gewinnt das ursprünglich metallische Aussehen wieder[1]). Dies ist auch bei Zinkfällungen, welche direkt auf Platin erfolgten, anwendbar, nachdem zuvor mit Salzsäure behandelt worden war.

Als letztes Mittel verwende man geschmolzenes Bisulfat, mit welchem man einzelne schwarze Stellen kurz behandle. Es genügen davon kleine Mengen, welche man durch Drehen z. B. der Schale über dem Brenner an diejenigen Stellen bringt, die zu reinigen sind. (Schwarzer Rand von Niederschlägen.)

Mit der Zeit verliert die Oberfläche ihr helles Aussehen, sie wird dunkler, fleckig, da die Mattierung verschwindet. Alsdann ist eine Neubehandlung im Sandstrahlgebläse zu empfehlen, wenn es nicht überhaupt angezeigt ist, die Elektrode im Austauschverfahren bei einer Platinschmelze ganz zu erneuern.

2. Einer Verminderung der zu verwendenden Platinmenge dienen auch die mikroelektroanalytischen Methoden. Auf sie ist bereits im geschichtlichen Teil verwiesen worden. Mit kleinen Elektroden arbeiten

[1]) A. Fischer, Anm. zu W. Böttger, Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 445 (1920); W. D. Treadwell, Elektroanal. Methoden. Berlin 1915, S. 132.

zwecks Platinersparnis F. A. Gooch und W. L. Burdick, M. Kobayashe[1]) und A. Lassieur[2]), nachdem die beiden ersteren ohne Erfolg mit platinierten Glasgefäßen Versuche angestellt hatten[3]). Neuerdings empfehlen A. Eilert[4]) und G. Meillère[5]) solche und geben das Platinierungsverfahren an. Versilberte Glasschalen haben sich nach den Versuchen von J. Gewecke[6]) nicht bewährt.

Platinierte Kupferzylinder hat W. D. Treadwell[7]) verwendet. Sie nutzen sich jedoch sehr stark ab und scheiden Wasserstoff zu leicht ab, so daß die Fällung von Cadmium und Zink mit ihnen nicht gelang. Platinierte Gold-, Silber- und Kupferelektroden mit 3,5 mg Pt pro Quadratzentimeter haben P. Nicolardot und J. Boudet[8]) auf ihr Verhalten in Säuren und als Elektroden geprüft. Sie zeigten als Anoden in ammoniakalischer Lösung schwache Oxydation. Auch E. A. Lewis[9]) verwendete platinierte Goldsilberkathoden.

3. Als Elektrodenmaterial kommen auch alle als Platinersatz bezeichneten Metalle und Metallegierungen in Frage, so das von O. Brunck[10]) empfohlene Tantal, welches gegenüber Königswasser so beständig ist, daß sich Platin von ihm ablösen läßt. Es läßt sich in Form von Blech und Netz zur Bestimmung der verschiedensten Metalle verwenden, so auch des Zinns und Zinks ohne vorherigen Ueberzug, wie er bei Platin nötig ist. Es darf jedoch nicht ausgeglüht werden, da es brüchig wird. Als Anode kommt es nur platiniert in Betracht[11]). A. Fischer[12]) hat im Aachener Laboratorium gesinterten und ausgehämmerten Wolframdraht als Netzkathode mit Erfolg zur Fällung von Kupfer und Zink, jedoch nicht von Quecksilber verwendet. Zinn ist von L. T. Sherwood und G. Alleman[13]) ohne Erfolg gebraucht worden. Andere Edelmetalle sind zumeist für spezielle Fäl-

[1]) Amer. Journ. Science (Sill.) **43**, 391 (1917) und **44**, 53 (1917).
[2]) Bull. soc. chim. de France [4] **35**, 1530 (1924).
[3]) Amer. Journ. Science (Sill.) **34**, 107 (1912).
[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **35**, 445, 452 (1922).
[5]) Journ. Pharm. Chim. [7] **21**. 311 (1920).
[6]) Chem. Zeitg. **41**, 297 (1917).
[7]) Op. cit. S. 43.
[8]) Bull. Soc. Chim. de France [4] **23**, 387 (1918).
[9]) Journ. Soc. Chem. Ind. **33**, 445 (1914).
[10]) Chem. Ztg. **36**, 1233 (1912).
[11]) Der Preis betrug 1912 2.50 Mk. pro Gramm nebst Formkosten. Die Firma Siemens & Halske, Berlin, vergütete 1914 für 1 g Alttantal, wenn es nicht zu stark durch Erhitzen gelitten hatte, 1.50 Mk.
[12]) Unveröffentlichte Versuche.
[13]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1065 (1907).

lungen vorgeschlagen worden. Von ihnen hat nur das Quecksilber größere Bedeutung gewonnen, die es seiner großen Legierbarkeit und seinem Aggregatzustand verdankt. Es lassen sich an ihm Chrom, Eisen, Nickel und Zink aus mineralsaurer Lösung, sowie die Alkalien und Erdalkalien nach J. H. Hildebrand[1]) abscheiden. Um die Methodik und Apparatur haben sich in neuerer Zeit W. Böttger[2]) und P. Baumann[3]) verdient gemacht. An eine allgemeinere Anwendung ist jedoch wegen der subtilen Bedingungen und engbegrenzten Volumverhältnisse vorläufig nicht zu denken[4]).

An Legierungen, welche als Ersatz für Platin in Vorschlag gebracht wurden, sind fast alle in Bezug auf ihre Eignung zu elektroanalytischen Zwecken geprüft worden, so die Gruppe der Edelmetalllegierungen, wie auch die des Kobalt, Nickel und Chroms und das ihnen verwandte passive Eisen.

Palan und Rhotanium, Palladium-Goldlegierungen im Verhältnis 8 : 2, 9 : 1 und 7 : 3 sind nach L. J. Gurevich und E. Wichers[5]) nur als Kathoden brauchbar. Platin-Goldlegierungen mit 12,5 %, 20 % und 35 % Platin und Gold-Silber-Kupferelektroden in Netzform nach Hollard haben P. Nicolardot und J. Boudet[6]) verwendet. Sie fällten auf ihnen Kupfer, Nickel, Blei und Antimon und gelangten zu Resultaten, welche industriellen Zwecken genügen. Der Gewichtsverlust einer Legierung von 92 % Au, 5 % Ag und 3 % Cu war nach 20 Analysen erträglich, 0,1 bis 0,7 mg, jedoch nur als Kathode und nicht in NaCN-haltiger Lösung. Zu ähnlichen Ergebnissen führten Versuche mit einer Gold-Kupferlegierung (9 : 1).

Von den Legierungen des Nickel-Chroms ist die von R. Borchers aufgefundene von M. Bleesen[7]) im Aachener Institut auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden. Danach eignet sich die aus 65 — 60 % Ni, 30 — 35 % Cr, 2 — 5 % Mo und 0,2 — 1 % Ag bestehende Legierung, in welcher Nickel ganz oder teilweise durch Kobalt, Molybdän ebenso durch Wolfram und Silber ebenso durch Kupfer ersetzt werden kann, in Form von Spiralen — 3 mm Drahtdurchmesser und 5 bis 7 Win-

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 447 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, II, 2075.

[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 1824 (1909); Verh. d. Naturf. und Aerzte Königsberg 1911.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 315 (1912); Chem. Ztg. **34**, 854 (1911).

[4]) Vgl. A. Fischer und O. Scheen, Chem. Ztg. **34**, 477 (1910) und A. Fischer, Fortschr. Chem. Phys. und phys. Chem. VII, 301 (1913).

[5]) Journ. Ind. Eng. Chem. **11**, 570 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, II, 157.

[6]) Loc. cit. und **25/26**, 84 (1919).

[7]) Zeitschr. f. anal. Chem. **63**, 209 (1923).

dungen — gegenüber einer Platinnetzanode und mit einer durch ein Sandstrahlgebläse aufgerauhten Oberfläche zur Fällung von Kupfer, Nickel, Eisen, Zink, Antimon und Zinn, sowie zur Trennung von Antimon — Zinn und Silber — Kupfer. Als Anode ist sie nicht brauchbar. Die Gewichtsverluste, geeignete Säuren zum Ablösen der erhaltenen Metallniederschläge und die Fällungsbedingungen werden angegeben.

Das passivierte Eisen hat G. Darius[1]) einer Prüfung als Elektrodenersatz unterzogen, nachdem A. Thiel[2]) es 1908 zur Nickelfällung in salpetersaurer Lösung anwandte. Es wurde insbesondere zur Kupfer- und Zinkbestimmung in der Messinganalyse im Gebrauch geprüft. Zink läßt sich auf verkupfertem Messingnetz als Kathode und passivem Eisen als Anode aus alkalischer Lösung mit genügender Genauigkeit fällen, Kupfer auf versilbertem Messingnetz in schwefelsaurer Lösung bei 0,7 bis 0,75 Volt Kathodenpotential. In saurer Lösung ist passiviertes Eisen als Anode unbrauchbar, erhält aber durch einen galvanischen Ueberzug aus Bleisuperoxyd eine begrenzte Haltbarkeit.

Auch andere Autoren empfehlen passiviertes Eisen als Anode, so E. Fernandez-Espina[3]) zur Nickel-, P. Poch[4]) zur Wismut-, J. Guiteras[5]) zur Kupfer- und E. Lasala[6]) zur indirekten Anionenbestimmung.

Als Ersatz für passiviertes Eisen wird vielfach Graphit empfohlen, sowohl in Stabform als auch als Schale[7]), doch verliefen Versuche von J. Gewecke[8]) damit ungünstig.

Ein heute vielfältig verwendetes Material an Stelle von Platin ist der von Friedrich Krupp, Essen, fabrizierte V2A-Stahl. Netze, welche aus demselben verfertigt wurden, hat Verfasser in Versuchen mit L. Toussaint[9]) auf ihre Eignung als Kathode bei elektrolytischen Fällungen geprüft. Es zeigte sich, daß das Material dem salpetersauren Elektrolyten (Kupfer- und Silberfällung) und auch dem salpeter-schwefelsauren (Kupferfällung) standhält. Im rein schwefel-

---

[1]) Dissertation. Aachen 1922.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 201 (1908).

[3]) Ann. Soc. Esp. Ph. Ch. **17**, 199 (1919); durch Chem. Zentralbl. 1920, II, 119.

[4]) Ann. Soc. Esp. Ph Ch. **16**, 520 (1918); durch Chem. Zentralbl. 1919, IV, 992.

[5]) Ann. Soc. Esp. Ph. Ch. **17**, 209 (1919).

[6]) Ann. Soc Esp. Ph. Ch. **17**, 88 und 235 (1919); durch Chem. Zentralbl. 1919, IV, 809 und II, 1920, 58.

[7]) Torrentine, Chem. Ztg. **33**, 1282 (1909).

[8]) Chem. Ztg. **41**, 297 (1917) und unveröffentl. Versuche v. A. Fischer und E. Drouven.

[9]) A. Schleicher u. L. Toussaint, Zeitschr. f. angew. Chem. **39**, 822 (1926).

und rein salzsauren Bade dagegen löst es sich auf. Eine Verquickung der Elektrode aus salpetersaurer Lösung gelang nicht. Auch aus weinsaurem und rein oxalsaurem Elektrolyt gelingt die Kupferfällung. Alkalische Bäder können ebenfalls verwendet werden. So kann man Silber aus cyankalischer, Wismut aus der Alkalioxalat-Tartratlösung, Nickel und Kupfer aus dem ammoniakalischen Elektrolyt und Antimon aus dem sulfalkalischen Bade quantitativ fällen. Zink endlich wird mit guten Resultaten aus dem essigsauren und dem ameisensauren Elektrolyt abgeschieden.

4. Die Unmöglichkeit, einen vollwertigen Platinersatz zu beschaffen oder aber die Passivierung zu einer allgemeinen — also gegenüber jedem Elektrolyt — zu erheben, haben dazu geführt, das Elektrodenmaterial dem jeweils vorliegenden Elektrolyt und niederzuschlagendem Metall anzupassen. Schon die Legierbarkeit von Platin mit Zink führte im Aachener Institut zur Verwendung von Silber- und Nickelschalen, später zur Anbringung von Schutzüberzügen. Neben anderen verwendeten H. J. S. Sand und W. M. Smally [1]) diese Metalle für die Netzkathode, E. A. Lewis [2]) benutzte Kupfer, J. Formanec und F. Pec [3]) kupferplattierte Aluminiumschalen zur Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Silber, Zinn, Zink, Eisen und Nickel. Die erste Netzkathode Pawecks [4]) bestand aus Messing. Sie wurde amalgamiert zur Zinkbestimmung verwandt, so von H. Nissenson [5]) in weinsaurer Lösung und von A. Fischer und H. Hölzer [6]) in essigsaurer Lösung bei schwacher Flüssigkeitsbewegung. Man kann sie 4- bis 5mal nacheinander verwenden, löst dann mit schwacher Salzsäure und amalgamiert von neuem. Nach 15 Versuchen ist das Netz gänzlich unbrauchbar, doch sind solche Netze leicht herstellbar.

H. J. S. Sand [7]) verwendet Silber für die Kupfer-, Nickel für die Zinkbestimmung, O. L. Barneby [8]) für Zink versilbertes Kupfernetz, O. F. Calhane und F. C. Wheaton [9]) verkupfertes Messing usw.

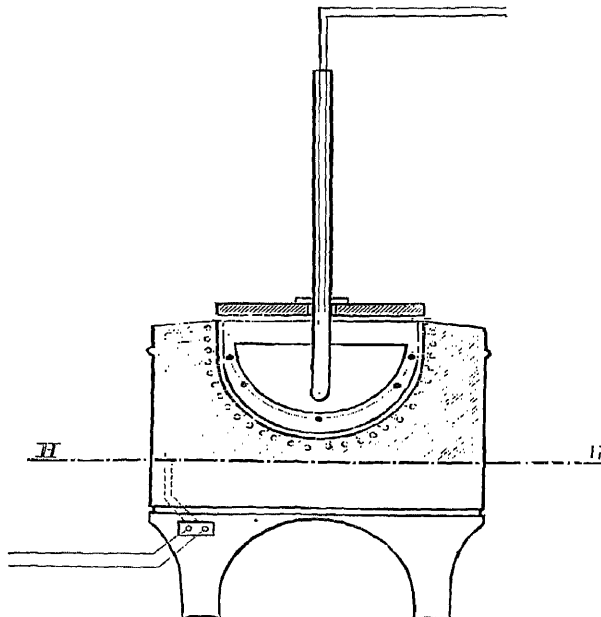
---

[1]) Trans. Farad. Soc. **6** (1910) und Chem. News **103**, 14 (1911).
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **33**, 445 (1914).
[3]) Chem. Ztg. **33**, 1282 (1909).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 221 (1892).
[5]) Die Untersuchungsmethoden des Zinks, Stuttgart 1907, S. 68.
[6]) Unveröffentl. Versuche aus d. Zusammenstellung d. Platinersatzstoffe für Elektroden von A. Fischer in A. Classens „Quantitative Analyse durch Elektrolyse" 6. Aufl., Berlin 1920, S. 60.
[7]) Journ. Soc. Chem. Ind. **29**, 1476 (1910).
[8]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1444 (1914).
[9]) Journ. Soc. Chem. Ind. **33**, 279 (1914).

Es erübrigt sich, die zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Metalle mit oder ohne Ueberzug hier einzeln anzuführen, da allgemein — sich jeweils jedes Metall als Kathode eignen dürfte, welches edler als das abzuscheidende ist.

4. Der Schalenofen.

In vielen Fällen benötigt der elektrolytisch abgeschiedene Stoff eine nachträgliche Wärmebehandlung, um ihn in eine genau definierte

Fig. 36.

Schalenofen nach A. Fischer

Wägeform überzuführen. Dies gilt insbesondere von den oxydischen Niederschlägen, wie Blei-, Mangan(IV)oxyd, Molybdän- und Uranoxyd, aber auch den Silberhalogeniden, welche durch Schmelzen von Oxyd befreit werden müssen. Diese Operationen erfordern dabei nicht nur eine höhere Temperatur, wie sie im gewöhnlichen Lufttrockenschrank zu erhalten ist, sondern die Konstanz einer gewissen Temperatur oder doch eines bestimmten Intervalls derselben.

Zu diesem Zweck hat A. Fischer[1]) einen elektrisch beheizten Ofen konstruiert, welcher den genannten Forderungen entspricht und außerdem alle Vorzüge dieser Beheizungsart besitzt, wie insbesondere es verhindert, daß die Verbrennungsprodukte der Heizgase an das glühende oder schmelzende Gut herantreten können.

Eine Abbildung desselben zeigt Fig. 36.

Der von einem zylindrischen Metallmantel umschlossene Ofen besitzt im Innern einen halbkugelförmigen Heizraum. In demselben befindet sich ein aus Platindraht angefertigtes Gestell, das mit seinen vier oberen Enden auf dem horizontalen Rande des Heizkörpers aufliegt. Dasselbe dient zum Aufsetzen der Platinschale. Der kreisförmige, gegen Wärmeverluste isolierte Deckel besitzt in seiner Mitte eine kleine runde Oeffnung, durch die das Pyrometer hindurchgeführt wird[2]).

5. Schalteinrichtungen.

Die Schalteinrichtungen zur Schnellelektrolyse müssen bei Spannungen bis zu 12 Volt (siehe praktischer Teil) die Anwendung kleinster Stromstärken bis zu solchen von etwa 15,0 Amp. pro Elektrolyse möglich machen. Hiernach sind die Stromquelle, der Leitungsquerschnitt sowie die Vorschaltwiderstände zu bemessen. Außerdem ist ein besonderer Anschluß für den Betrieb der Rührvorrichtungen vorzusehen. Der Stromverbrauch der Motore richtet sich nach der Betriebsspannung. Letztere kann 220 Volt, 110 Volt und abwärts bis 16 Volt betragen. Bei 110 Volt beträgt die Stromstärke eines Motors höchstens 0,3 Amp. Der Elektromagnet des Fraryschen Apparates beansprucht etwa 5 Amp.

Zum Betrieb der Elektrolysen eignet sich infolge seiner Konstanz am besten der Bleiakkumulator[3]). Wo man jedoch mit geringeren Anschaffungskosten auskommen will, kann mit beinahe gleich gutem Erfolge direkt an die übliche Zentralspannung von 110 Volt angeschlossen werden. Der Billigkeit halber empfiehlt sich in diesem Falle die Anwendung von Lampen als Widerstände, die jedoch nur eine sprungweise Veränderung der Stromstärke erlauben. Ein Nachteil der direkten Benutzung höherer Spannung ist das Auftreten von kleinen Lichtbögen bei Unterbrechung des Stromkreises, wodurch die Platinschalen an den Kontaktstellen leicht gefährdet werden können.

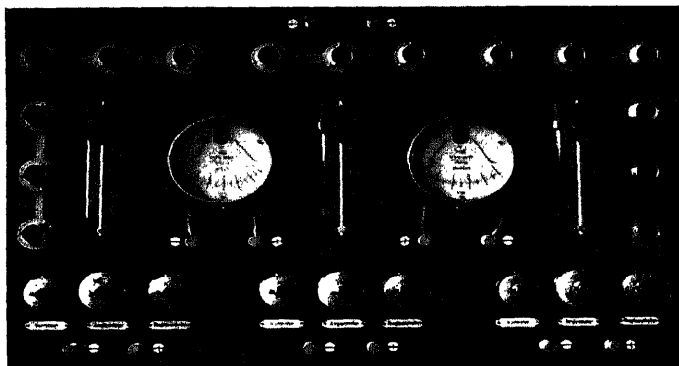
[1]) A. Fischer und J. Weise, Zeitschr. f. analyt. Chem. 51, 540 (1912).

[2]) Der Ofen ist, mit Platindrahtbewicklung ausgestattet, von W. C. Heraeus, Hanau, zu beziehen.

[3]) In besonderen Fällen gelangt auch der Edison-Akkumulator zur Verwendung.

Das im Aachener Laboratorium entstandene und zur Ausarbeitung der Schnellmethoden verwandte und heute noch in Benutzung stehende Lampenschaltbrett ist in Fig. 37, S. 109 abgebildet. Dasselbe ist für die gleichzeitige Vornahme von drei Elektrolysen konstruiert.

Auf einer Holztafel sind zunächst montiert die Fassungen für die Glühlampen. Die beiden äußeren Elektrolysen besitzen sechs schaltbare Lampen, die mittlere drei. Dies macht bei Zwei-Amperelampen für die ersteren 12 Amp., für die letztere 6 Amp. Maximalstromstärke aus. Durch Einschalten nur einer kleinen Lampe läßt sich die Strom-

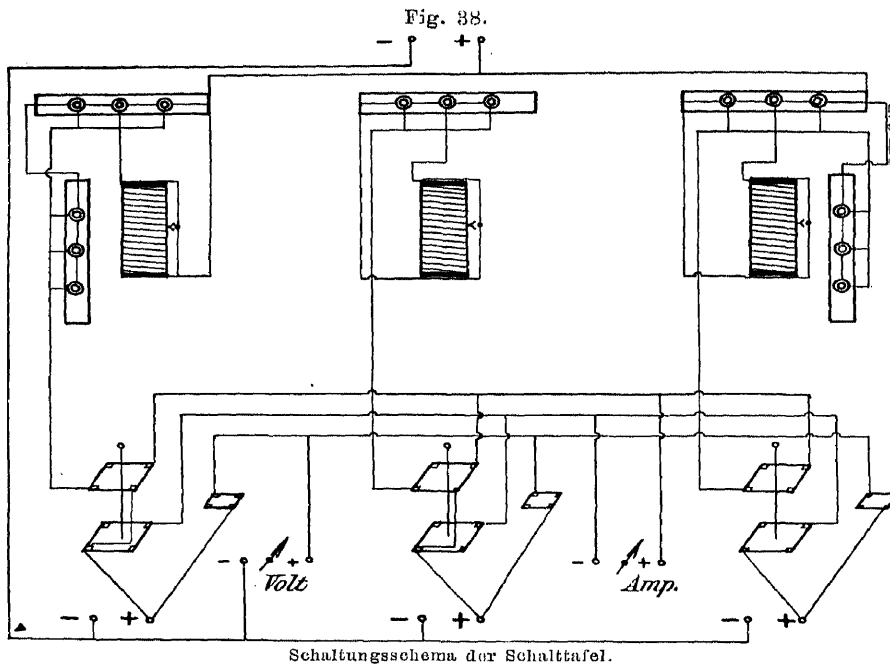
Fig. 37.

Einfache Schalttafel zu Elektroanalysen.

stärke auf etwa 0,3 Amp. heruntersetzen. Am oberen Ende der Schalttafel sind zwei Klemmen angebracht, die an den Zentralstrom angeschlossen werden. An der unteren Kante der Schalttafel sind Anschlußklemmen für die Elektrolysen aufmontiert. Oberhalb derselben sind drei Schalthebel angebracht, die zum Ausschalten, Einschalten des Amperemeters und Voltmeters dienen. Die Meßinstrumente sind gleichfalls auf das Schaltbrett aufgeschraubt, links das Volt-, rechts das Amperemeter. Links und rechts von denselben befinden sich noch drei Drahtwiderstände, System Ruhstrat, die jedoch nur verwendet werden, wenn die Schalttafel an Akkumulatoren an Stelle der Zentralspannung angeschlossen werden soll. Das Schaltungsschema ist das der älteren elektroanalytischen Anlage des Aachener Laboratoriums und in folgender Figur abgebildet (siehe Fig. 38, S. 110). Die be-

schriebene Schalttafel [1]) kommt für Fabriklaboratorien in Betracht, wo genügend elektrische Kraft vorhanden ist, wenn auf geringe Anschaffungskosten Wert gelegt wird.

Sehr bequem und gut durchkonstruiert ist die im Aachener Laboratorium vorhandene und von A. Classen im Jahre 1907 beschriebene Einrichtung zur Ausführung

Fig. 38.

Schaltungsschema der Schalttafel.

elektroanalytischer Schnellmethoden [2]). Dieselbe hat sich seitdem vorzüglich bewährt und ohne jede Störung funktioniert. Im Jahre 1909 hat dann A. Classen unter wesentlicher Erweiterung des elektroanalytischen Laboratoriums des Aachener Chemischen Instituts eine neueste Einrichtung beschrieben [3]), die allen Ansprüchen eines Forschungs- und Unterrichtsbetriebes genügt und für

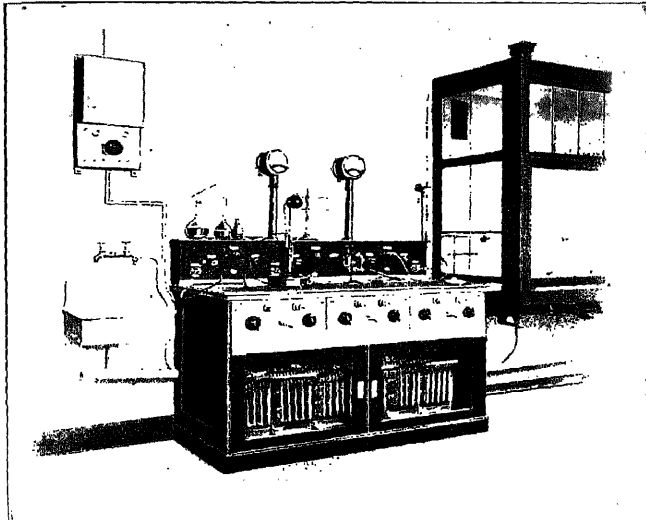
---

[1]) Diese Schalttafel sowie die diversen zur Schnellelektrolyse erforderlichen Apparate wurden von G. Meyer, Mechaniker des Aachener Elektrochem. Instituts, hergestellt und geprüft.

[2]) A. Classen, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 181 (1907).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 601 (1909).

viele Fabriklaboratorien mustergültig wurde. Eine kleinere Ausführung dieser Einrichtung zeigt Fig. 39[1]). (Anm. Für die speziellen Bedürfnisse einer Kupferhütte haben A. M. Fairlie und A. J. Bone[2]) eine Einrichtung beschrieben, in welcher mit Hilfe eines einzigen Motors acht Kupferbestimmungen gleichzeitig ausgeführt werden können[3]).)

Fig. 39.

Arbeitstisch für Elektroanalysen.

6. Ausführung der Schnellmethoden.

Wahl des Elektrolyten und der Elektroden. Wie sich zeigen wird, besteht schon heute eine solche Zahl von Verfahren zur schnellen Bestimmung und Trennung von Metallen, daß der Analytiker sich häufig zu fragen hat, welche Methode er in einem bestimmten Falle bevorzugen soll.

An erster Stelle ist für diese Frage die Genauigkeit und erst an zweiter Stelle die Schnelligkeit der Methode entscheidend.

[1]) Die Ausführung der Einrichtungen besorgte die Firma Gebr. Raacke, Aachen.

[2]) Electrochem. and Metall. Ind. **6**, 19, 58 (1908).

[3]) Eine ähnliche Konstruktion bringt auch die Firma Gebr. Raacke, Aachen, zur Ausführung.

Weiterhin ist die Zusammensetzung des Bades und die Elektrodenform zu beachten.

Die Genauigkeit und Schnelligkeit einer Methode lassen sich zahlenmäßig darstellen, so daß man darüber nicht im Zweifel sein kann. Anders steht es mit der Frage über die Zusammensetzung des Elektrolyten und die Form der Elektrode. Erstere soll möglichst einfach sein und keine zu hohe Konzentration an gelösten Fremdsubstanzen aufweisen, da hierdurch die Gefahr eines Einschlusses zunimmt und damit die Genauigkeit des Verfahrens herabgesetzt wird. Alkalien, sowie deren Sulfide sind demgemäß mit Vorsicht anzuwenden, und nur dann, wenn keine anderen Elektrolyte zum Ziel führen. Die Lösung muß ferner im Falle von Trennungen eine möglichst schnelle und bequeme Fortsetzung der Analyse zulassen. Aus diesem Grunde verdienen beispielsweise schwefelsaure Bäder in manchen Fällen den Vorzug vor den salpetersauren. Eine allgemeinere Anwendung schwefelsaurer Elektrolyten ist jedoch bei dem grundverschiedenen Verhalten der Metalle nicht durchführbar. Ernstlich in Frage kommt z. B. eine saure Sulfatlösung nur für Kupfer und Cadmium.

Handelt es sich darum, komplexe Metallösungen anzuwenden, so geht man prinzipiell von den Sulfaten aus. Da die Herstellung komplexer Salze an sich eine gewisse Komplikation des Analysenganges bedeutet, so wird man naturgemäß zu deren Benutzung erst dann schreiten, wenn eine primäre Lösung nicht zum Ziel führt, beispielsweise bei zahlreichen Trennungen. Man hat alsdann denjenigen Komplex zu wählen, der einer bequemen Fortsetzung der Analyse am wenigsten hinderlich ist. Besonderen Vorteil bieten u. a. die Metallammoniakverbindungen, die insbesondere für Nickel und Kobalt in Frage kommen. Cyankalium ist ein geeigneter Komplexbildner für Silber und Gold, Schwefelnatrium und Schwefelammonium für Antimon und Zinn, während Ammoniumoxalat mit Erfolg bei der Bestimmung und Trennung der Metalle Eisen, Nickel, Kobalt und Zinn benutzt wird.

Die für die Schnellmethoden verwandten und S. 93 bis S. 107 beschriebenen Elektroden und Anordnungen sind in dem praktischen Teil der Einfachheit halber in folgender Weise gekennzeichnet:

1. Die Niederschlagselektrode ruht, die zweite Elektrode rotiert.

S_1 = Platinschale mit rotierender Scheibenanode (Fig. 24, S. 94).

S_2 = Platinschale mit Wellenanode (vgl. Fig. 25, S. 94).

S_3 = Platinschale mit Spiralanode (vgl. Fig. 26, S. 94).
S_4 = Platinschale mit Korbanode (vgl. Fig. 27, S. 95).
NN = Netzkathode mit rotierender Netzanode (Fig. 33, S. 98).
N_2 = Netzkathode mit rotierender Spiralanode (nicht abgebildet).

2. Die Niederschlagselektrode rotiert, während die zweite Elektrode ruht.

T = rotierender Tiegel mit Anodenblech (Fig. 28, S. 95).
N = rotierendes Netz mit Spiralanode (Fig. 31, S. 97).

3. Beide Elektroden ruhen und der Elektrolyt wird durch einen besonderen Rührer oder auf andere Weise bewegt.

NN_1 = Netzelektroden mit gitterförmigem Rührer (vgl. Fig. 32, S. 97).
NN_2 = Netzelektroden mit spiralförmigem Rührer (vgl. Fig. 32, S. 97).
N_1 = Netzkathode mit Spiralanode unter elektromagnetischer Flüssigkeitsbewegung (Fig. 19, S. 89).

4. Quecksilberkathoden.

Z_1 = Zelle von Kollock und Smith (Fig. 35, S. 99).
Z_2 = Hildebrandsche Zelle (Fig. 34, S. 99).

Von diesen Anordnungen werden S_1, N, N_1 oder N_2 und NN_1 am häufigsten anzuwenden sein. Die für die Elektroden S_2 und S_3 geltenden Bedingungen lassen sich in nahezu allen Fällen ohne Aenderung auf S_1 übertragen. NN kann in den zahlreichen von Sand untersuchten Metallreduktionen ohne weiteres durch NN_1 ersetzt werden. Ebenso lassen sich die Elektroden T und N in den sich darauf beziehenden Versuchen miteinander vertauschen, desgleichen die Anordnungen N, N_1 und N_2.

Die Anordnung S_4 verlangt besondere Bedingungen, wird jedoch mit Rücksicht auf den damit verbundenen Platinaufwand selten benutzt werden.

Durch die angedeuteten Ersatzmöglichkeiten lassen sich demnach die wirklich anzuwendenden Elektrodenformen auf die drei Typen S_1, N_2 und NN_1 reduzieren, deren jeweilige Benutzung eine Frage der Zweckmäßigkeit ist. Falls die vom Metall befreite Lösung noch weiter benutzt werden soll, wird man vorteilhaft die Formen N und NN benutzen, sonst jedoch ebensogut die Form S. Letztere ist gar nicht zu umgehen zwecks Bestimmung größerer Mengen Blei und Mangan (vgl. S. 238 und S. 250).

Die Zelle Z_2 dient hauptsächlich zur Bestimmung und Trennung der Alkalien, alkalischen Erden und Anionen, während Z_1 zur Ab-

scheidung einiger Schwermetalle als Amalgame benutzt wird. Siehe dazu aber auch weiteres S. 99.

Durchführung der Schnellelektrolyse selbst. Die zu elektrolysierende Flüssigkeit wird entweder in dem zur Elektrolyse bestimmten Gefäß, sei es Schale oder Becherglas, vorbereitet oder, wenn dies erforderlich ist, in einem besonderen Behälter.

Die meisten Schnellelektrolysen werden bei hoher Temperatur vorgenommen. Man erhitzt dementsprechend das Bad vor Beginn der Elektrolyse auf die angegebene Temperatur und kann nunmehr bei genügend hoher Stromstärke die Wärmequelle entfernen, da die Stromwärme hinreicht, die durch Ausstrahlung abfließende Wärme während der kurzen Zeit der Abscheidung genügend zu ersetzen. Bei Reduktionen unter Beobachtung begrenzter Spannung wird man zweckmäßig die Erwärmung durch eine Gasflamme bis zum Schluß fortsetzen, da hier die durch den Strom hervorgerufene Erwärmung mit fortschreitender Metallabscheidung geringer wird. In nur wenigen Fällen ist eine genaue Konstanz der Temperatur erforderlich. Beispiele für konstant zu haltende Temperatur sind die Fällung des Mangans, die Trennung des Antimons von Zinn und die des Nickels vom Zink. Selten ist es erforderlich, das Bad während der Elektrolyse wie bei der Zinkfällung aus saurer Lösung abzukühlen. Die mit der Hildebrandschen Quecksilberkathode vorgenommenen Bestimmungen verlaufen ausnahmslos bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit Rücksicht auf die meist angewandte hohe Temperatur des Elektrolyten ist nach Unterbrechung des Stromes eine möglichst schnelle Trennung der Flüssigkeit von dem Niederschlage anzustreben, damit eine Wiederauflösung des Metalls verhütet wird. In dieser Beziehung bieten die Netzelektroden einen gewissen Vorteil gegenüber der Schale, anderseits wird aber auch ein auf dem Drahtnetz befindliches Metall viel leichter aufgelöst als das auf einer nicht unterbrochenen Fläche niedergeschlagene.

Die Gefahr eines Metallverlustes kann durch Auswaschen mit Hilfe eines Flüssigkeitshebers beseitigt werden. Da jedoch hierdurch zu große Flüssigkeitsmengen resultieren, sollte man den Heber nur dann benutzen, wenn kein weiteres Metall in dem Abguß elektrolytisch zu bestimmen ist[1]). Ueberdies ändert sich bei dem Aushebern der Elektrolyt derart, daß man bei Trennungen, wenigstens bei konstanter Stromstärke, Gefahr läuft, eine Abscheidung des

[1]) Ueber spritzendes Auswaschen siehe S. 116.

zweiten Metalls herbeizuführen. Bei begrenzter Kathodenspannung ist hingegen diese Möglichkeit seltener vorhanden.

Das Metall ist bei alkalischem und sulfoalkalischem Elektrolyten besonders gründlich auszuwaschen, da Alkali genau wie bei den rein chemischen Methoden hartnäckig in den Poren des Metalls zurückbleibt. Nach dem Waschen verdrängt man das Wasser durch säurefreien, möglichst konzentrierten Alkohol[1]) und trocknet das Metall bei 80—100°, jedoch nur so lange, bis der Alkohol verdunstet ist, um eine Oxydation zu vermeiden. Diese ist vornehmlich bei Zink, Cadmium und Eisen zu befürchten. Quecksilber wird außer mit Alkohol noch mit absolutem Aether gewaschen und letzterer durch Erwärmen mit der Hand und kurzes Stehen im Exsikkator entfernt.

Was nun den Endpunkt[2]) einer Metallabscheidung unter Elektrolytbewegung anbetrifft, so ist dieser weniger dem Zufall unterworfen als der einer Metallfällung ohne bestimmte Flüssigkeitsbewegung.

Nach S. 67 sind die Zeiten, die bis zur Erreichung bestimmter Metallkonzentrationen verstreichen müssen, dem Logarithmus der Konzentrationen umgekehrt proportional, unter der Annahme, daß die Konzentration an der Kathode selbst = 0 gesetzt wird, was nahezu wirklich der Fall ist (vgl. S. 125). Während demnach die Zeiten in arithmetischem Verhältnis zunehmen, sinkt die Konzentration in geometrischer Progression. Der Zusammenhang ist demnach derselbe wie zwischen Potential und Konzentration nach der Nernstschen Formel.

Die Konzentration an Metall wird also bei Einwagen von 0,2 g die Werte

0,2 0,02 0,002 0,0002

nach Zeiten durchlaufen, die sich darstellen lassen durch die Werte

0 t 2 t 3 t.

Der Zeitpunkt, bis zu welchem die Konzentration an Metall auf 0,002 pro 100 ccm zurückgegangen ist, kann durch eine chemische Probe von genügender Empfindlichkeit in einigen Tropfen der Lösung festgestellt werden. Bei Elektrolysen, die ohne merkliche kathodische Nebenreaktion verlaufen, erkennt man denselben auch daran, daß der Ausschlag des Ampèremeters bei konstant gehaltener Kathodenspannung seinen tiefsten Wert erreicht hat.

[1]) In der Mehrzahl der Fälle läßt sich an Stelle des teuren Aethylalkohols der leichter flüchtige, heute billigere Methylalkohol verwenden.

[2]) Vgl. H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. **91**, 374 (1907).

Setzt man, wie die obigen Zahlen zeigen, die Elektrolyse noch die Hälfte der vorangegangenen Zeit fort, so sinkt die Konzentration um eine weitere Zehnerpotenz, nämlich auf 0,0002 g, d. h. die Abscheidung ist beendet. In den meisten Fällen sind die Zeiten für Mengen von 0,2—0,3 g Metall festgestellt, und man wird gut tun, sich auch bei kleineren Metallmengen danach zu richten, da gerade die letzten Anteile bestimmend für die Fällungsdauer sind. Oberhalb 1 g wird man den Endpunkt nach dem obigen Prinzip aufsuchen müssen.

7. Spezielle Arbeitsweisen.

a) *Arbeiten mit der Schale.*

Die Arbeitsweise mit der Platinschale ist sehr einfach und als bekannt vorauszusetzen. Einige Schwierigkeit bereitet jedoch die Trennung der Flüssigkeit von dem Niederschlage für den Fall, daß dieselbe zu weiteren Bestimmungen dienen und nicht zu stark verdünnt werden soll.

Man setzt zunächst unter die Platinschale auf den daselbst befindlichen Ring (siehe Fig. 21, S. 91) ein reines Schälchen und stellt das zur Aufnahme des Elektrolyten bestimmte Gefäß dicht neben die Elektrolyse. Hierauf bringt man den Motor zum Stehen und hebt den die Anode tragenden Arm (siehe dieselbe Figur) schnell hoch, schraubt ihn fest, entleert sofort die Platinschale in das bereitstehende Gefäß und spült dieselbe vorsichtig mit Wasser aus. Etwa von der Anode herabfallende Tröpfchen gelangen auf das vorher beschriebene Schälchen. Hierauf spritzt man die Anode so ab, daß sich das Waschwasser in der Schale ansammelt, und fügt den Inhalt der Hauptlösung hinzu.

b) *Arbeiten mit den Tauchelektroden.*

Bei Anwendung dieser Elektroden verfährt man in folgender Weise. Man stellt zunächst den Motor ab, nimmt unter Losschrauben des Armes schnell die dadurch getragenen Elektroden heraus und bringt dieselben sofort in ein leeres Becherglas von ca. 150 ccm. Man spritzt dieselben samt dem etwa benutzten Glasrührer sorgfältig mit einem dünnen Wasserstrahl ab. Das durch die Maschen des Netzes dringende Wasser wird durch die Wandungen des Becherglases zusammengehalten, so daß man nur auf die schnelle und gründliche Ausführung zu achten braucht. Bei einiger Uebung gelingt es, die Menge des Waschwassers auf 30—40 ccm zu beschränken. Das

Waschwaser wird nunmehr auf 10—20 ccm eingeengt und mit der gleichfalls inzwischen durch Eindampfen konzentrierten Hauptlösung vereinigt. Auf diese Weise läßt sich die Flüssigkeitsmenge in etwa einer halben Stunde auf das ursprünglich angewandte Volumen zurückführen.

Man kann aber auch nach Abstellen des Motors das auf einem Drahtnetz ruhende Becherglas senken, so daß die Elektroden über dem Flüssigkeitsniveau enden und alsdann spritzend auswaschen. Dies Verfahren ist jedoch beim Gebrauch starker Ströme nicht zu empfehlen, da an einzelnen Stellen Flüssigkeitstropfen eine leitende Verbindung zwischen den noch unter Strom stehenden Elektroden ermöglichen. Bei schwachen Strömen dagegen ist dies Verfahren durchaus zulässig.

Den Grad der Auswaschung durch Abhebern kann man an den Instrumenten sehr gut verfolgen, indem die Stromstärke fast auf Null sinkt, die Spannung auf ihren Maximalwert ansteigt.

Das Trocknen der Elektroden mit Alkohol kann in vielen Fällen auch durch Eintauchen in diesen erfolgen. Man nimmt dieselben auseinander, schüttelt anhaftende Wassertropfen leicht ab und taucht in den Alkohol, welcher sich in einem zweckmäßig weiten und hohen Gefäß befindet, welches durch einen eingeriebenen Deckel verschließbar ist. Locker niedergeschlagenes Metall erkennt man dann leicht, da es auf dem Alkohol schwimmt.

Das Trocknen der Niederschläge erfolgt, wenn nichts Besonderes angegeben wird, im Luftbade (Trockenschrank), man kann es auch im heißen Luftstrom eines „Föhn"-Apparates vornehmen.

c) *Arbeiten bei begrenztem Kathodenpotential.*

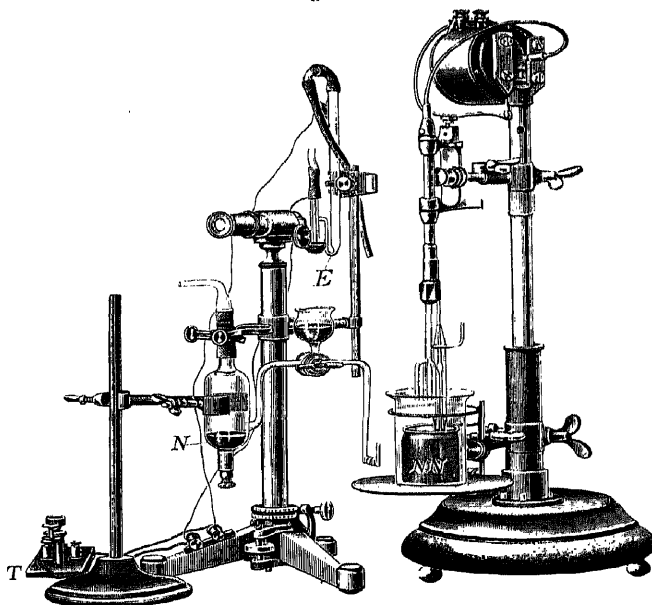
Die Bedeutung dieser Arbeitsweise ist aus dem theoretischen Teil (s. S. 35 und 57) ersichtlich. Es sei hier die praktische Ausführung und der Verlauf einer solchen Bestimmung an Hand der theoretischen Beziehungen zwischen ε, C, i und t (vgl. S. 27 und 67) erörtert.

An Apparaten sind erforderlich:

1. Zwei konzentrische Netzelektroden NN mit Rührvorrichtung (vgl. Fig. 40, S. 118 und Fig. 32, S. 97).
2. Eine Normalelektrode N[1]).

[1]) Sämtliche zur Schnellelektrolyse erforderlichen Glasapparate (Glaskreuz, Normalelektrode, Rührer usw.) wurden von Cornel. Heinz, Aachen, bezogen.

3. Ein Kapillarelektrometer E nach Lippmann mit vertikal stehender Kapillare und mikroskopischer Beobachtung, das als Nullinstrument dient. Dazu gehört der Taster T, durch dessen Anwendung das Kapillarelektrometer vor Benutzung stets in sich geschlossen ist. Statt des Kapillarelektrometers kann auch ein aperiodisches Galvanometer

Fig. 40.

Apparate zur Elektrolyse unter Beobachtung des Kathodenpotentials.

mit einer Empfindlichkeit von ca. 10^{-5} bis 10^{-6} Amp. pro Teilstrich benutzt werden (siehe Fig. 42 und 43).

4. Ein Brückendraht R von etwa 30 cm Länge mit verschiebbarem Schleifkontakt.

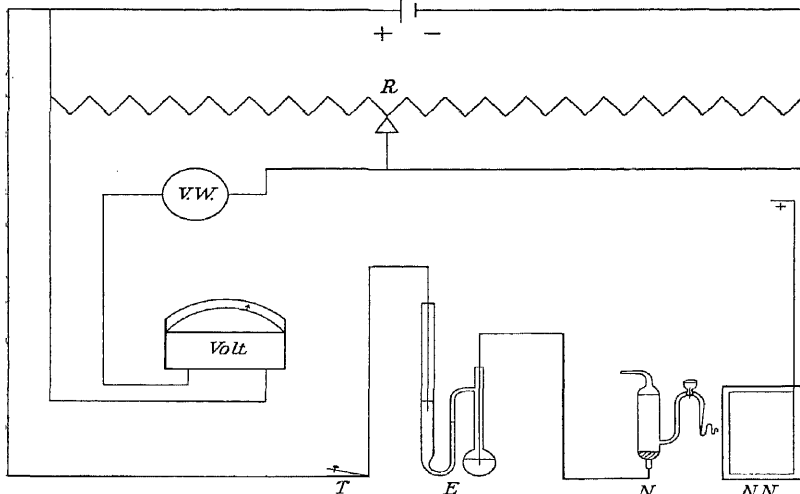
5. Eine Batterie von zwei Trockenelementen oder zwei kleinen Akkumulatoren.

6. Ein Voltmeter von 0—1,5 bzw. 2,5 Volt Meßbereich mit Intervallen von 0,05 Volt[1]).

Die erforderliche Schaltung der aufgezählten Apparate ist aus dem nachstehenden Schema (Fig. 41) ersichtlich.

[1]) Dasselbe muß öfters auf seine Richtigkeit geprüft werden.

Als Normalelektrode benutzt man zweckmäßig nach **Sand** die Quecksilber(I)sulfat-2n-Elektrode. Die Potentialwerte derselben sowie der sonst noch verwendbaren Normalelektroden sind, auf die Wasserstoffelektrode bezogen, folgende:

Fig. 41.

Schaltungsschema zur Elektrolyse mit Kontrolle des Kathodenpotentials.

Wasserstoffelektrode 2n-H_2SO_4	+ 0,000 Volt.
Kalomelelektrode	+ 0,286 Volt/18°C.
1/10-n-Kalomelelektrode	+ 0,337 Volt/18°C.
Quecksilber(I)sulfat-2n-Elektrode	+ 0,676 Volt/18°C[1]).

Zur **Herstellung der Quecksilber(I)sulfat-2n-Schwefelsäureelektrode** füllt man den Boden des Gefäßes N (Fig. 40, S. 118) 3—4 mm hoch mit reinstem Quecksilber an. Sodann verreibt man in einem Porzellanmörser das reinste käufliche Quecksilber(I)sulfat mit zweifach normaler Schwefelsäure und Quecksilber, um etwa vorhandenes Quecksilber(II)sulfat zu dem Oxydulsalz zu reduzieren.

[1]) Die im **Praktischen Teile angegebenen Kathodenpotentiale beziehen sich**, wenn nicht ausdrücklich erwähnt, **auf die Quecksilber(I)sulfat-2n-Elektrode als Nullwert**. Es sind also nicht die eigentlichen Kathodenpotentiale des betreffenden Metalls, sondern die Werte der Potentialdifferenzen desselben gegenüber der Quecksilberelektrode.

Die überstehende Lösung wird abgegossen und die Operation mehrfach wiederholt. Sodann füllt man die Suspension in das Gefäß ein. Man schließt dasselbe durch einen Quetschhahn (Fig. 40) und bringt die Lösung durch gelinden Luftdruck, bei geeigneter Stellung des Drei- resp. Zweiweghahnes, durch die Kapillare in den Trichter des Elektrodengefäßes. Sobald die Lösung darin erscheint, schließt man die Kapillare gegen den Trichter ab und verbindet letztere durch Umstellen des Hahnes mit der äußeren Kapillare. Man spült dieselbe nebst Trichter mit Hilfe durchlaufenden Wassers sorgsam aus, verdrängt letzteres schließlich durch 2n-Natriumsulfatlösung oder -Schwefelsäure und gibt dem Hahn eine solche Lage, daß Trichter und beide Kapillaren gegeneinander abgeschlossen sind. Die Elektrode ist nunmehr zur Messung bereit, da die in dem Glasschliff vorhandene Flüssigkeitshaut genügende Leitfähigkeit für die Potentialmessung besitzt.

Zur Herstellung der Kalomel-Normalelektrode wird käufliches Kalomel — mit Ausnahme des in ganzen Stücken erhältlichen und als „totum" bezeichneten — mit Quecksilber und einer innerhalb 0,3 % genauen n/1-KCl-Lösung so lange geschüttelt, bis das Metall mit dem Kalomel einen gleichförmigen zähen, grauen Brei bildet, der beim Stehen nicht mehr zerfällt. Man läßt absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, gießt neue Lösung auf und wiederholt dieses Auswaschen zwei- bis dreimal. Zuletzt schüttelt man mit einer größeren Portion der KCl-Lösung und bewahrt diese Flüssigkeit auf.

Auf den Boden des trockenen oder mit obiger Flüssigkeit ausgespülten Elektrodengefäßes kommt eine Schicht reinen, trockenen (oder ebenfalls mit der Flüssigkeit abgespülten) Quecksilbers, hierauf ca. 1 cm hoch der Brei und darüber obige Flüssigkeit. Der kapillare Schenkel der Elektrode wird mit n/1-KCl-Lösung gefüllt.

Die Arbeitsweise sei an der Wismutfällung besprochen. Die Grenzen, zwischen denen die Potentialdifferenz der Quecksilber(I)sulfatelektrode gegen die Kathode sich in weinsaurer Lösung bewegen darf, sind nach Sand 0,63 Volt nach unten und 0,9 Volt nach oben, und zwar bedeutet dies, daß zur Ausfällung der letzten Anteile des Wismuts 0,9 Volt erforderlich sind, während die Abscheidung des Metalls bei einer Konzentration von 0,2—0,3 g pro 100 ccm bei 3,0 Amp. Stromstärke mit 0,63 Volt beginnt. Diese Werte sind von Sand empirisch gefunden, stellen jedoch nicht die wirklichen Grenzwerte dar. Bei Annahme von Wismutsulfat und sehr kleiner Stromstärke

müßte die Abscheidung theoretisch[1]) bei einer Potentialdifferenz von etwa 0,676—0,35 = rd. 0,33 Volt beginnen. Da der Unterschied zwischen 0,63 und 0,33 Volt ungewöhnlich groß ist, so ist Wismut in der weinsauren Lösung als komplex anzusehen[2]).

Die Analyse wird nun in folgender Weise ausgeführt. Man stellt zunächst die elektrische Verbindung von dem Meßdraht R (vgl. Schaltungsschema Fig. 41, S. 119) nach der negativen Elektrode der Netze NN einerseits und nach dem Kapillarelektrometer E und der Hilfselektrode N anderseits her und schaltet das Voltmeter zur Messung der angesetzten Kompensationsspannung ein. Bei Anwendung der in Fig. 42 und 43 (S. 122 u. 123) abgebildeten Kompensationsschalttafel[3]) A. Fischers braucht man nur die konstante Stromquelle mit den beiden oberen, sowie die Hilfselektrode und Kathode mit den beiden seitlichen Klemmen zu verbinden. Alsdann bringt man die äußere Kapillare der Normalelektrode in den Elektrolyten außerhalb der Kathode und stellt die zu kompensierende Spannung durch Verschieben des Schleifkontaktes der Meßbrücke auf 0,63 Volt ein. Hierauf setzt man den Rührer in lebhafte Rotation und schließt den Arbeitsstrom. Die zulässige Stromstärke beträgt bei richtigen Konzentrationsverhältnissen sofort 3,0 Amp.

Das Nullinstrument darf weder nach oben noch nach unten ausschlagen. Zeigt dasselbe eine Spannungsdifferenz an, so setzt man die Stromstärke soweit herunter, daß jene verschwindet. Auf diese Weise wird die Stromstärke bald auf 0,3 Amp. und weniger gesunken sein.

Nunmehr stellt man die zu kompensierende Spannung des Akkumulators auf etwa 0,72 Volt ein, da die nächsten Metallmengen nicht mehr bei 0,63 Volt ausfallen, und sucht die Stromstärke auf, bei der das Nullinstrument noch eben in Ruhe bleibt. Von da an muß man wieder die Stromstärke bis zum Nullwerden heruntersetzen. Man erhöht nun die Meßspannung auf 0,81 Volt, sucht wieder die zulässige Stromstärke auf usw., schließlich stellt man die Potentialdifferenz auf 0,9 Volt ein und führt damit die Analyse zu Ende. Die

[1]) Das Potential des Wismuts gegen eine verdünnte Lösung des Sulfats beträgt etwa 0,35 Volt.

[2]) Siehe dazu B. P. Richardson, Zeitschr. f. anorg. Chem. 84, 315 (1914).

[3]) Diese horizontal aufzustellende Schalttafel, in der das Kapillarelektrometer durch ein empfindliches Galvanometer ersetzt ist, wird von Hartmann und Braun A.G., Frankfurt, in anerkannter Präzision hergestellt und geliefert und erleichtert außerordentlich die Ausführung der Methode.

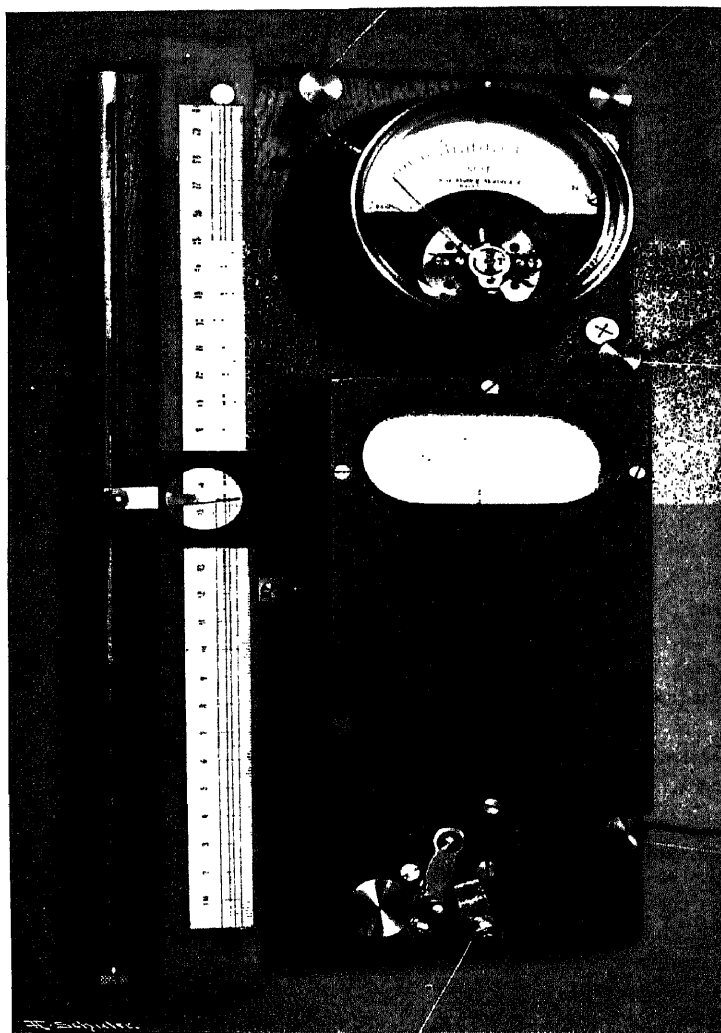
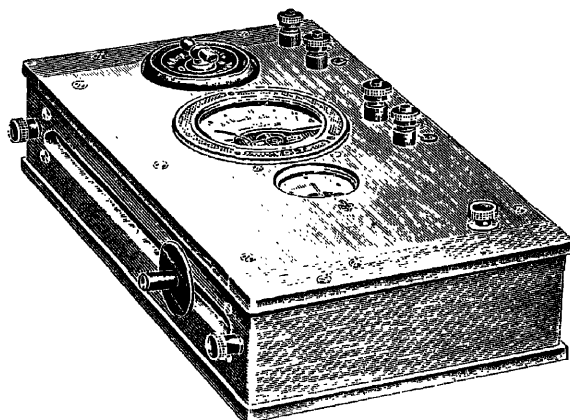
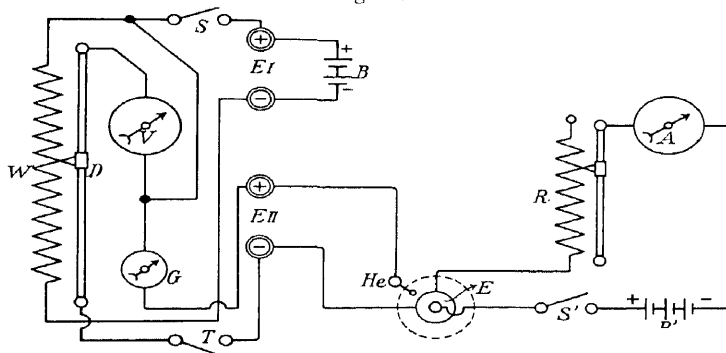
Fig.

Endstromstärke beträgt 0,2 Amp. Auf diese Weise gelingt es, in jedem Augenblick nahezu die maximale, zulässige Stromstärke anzuwenden, die ohne Wasserstoffentwicklung möglich ist. Statt die Spannung in den angegebenen Intervallen von 0,09 Volt zu steigern, kann man

Fig. 43.

Kompensationsapparat nach A. Fischer.

auch in größeren Intervallen vorgehen. Bei primären Salzen kann man unter Umständen die Spannung sofort auf den oberen Grenzwert einstellen. Am besten wird man jedoch das Kathodenpotential

Fig. 44.

Schaltungsschema zum Kompensationsapparat nach A. Fischer.

proportional der Zeit kontinuierlich steigern, wie sich weiter unten zeigen wird.

An Stelle der Meßbrücke kann man aber auch vorteilhaft den von A. Fischer[1]) konstruierten Kompensationsapparat be-

[1]) Chem. Ztg. **33**, 337 (1909).

nutzen, der sich durch größere Sicherheit der Messung, Stabilität und Bequemlichkeit auszeichnet und im Aachener Laboratorium trotz der in ihm enthaltenen empfindlichen Instrumente heute noch gerne benutzt wird.

Dem von der Firma Hartmann und Braun in Frankfurt a. M. vertriebenen Apparat liegt folgendes Schaltungsschema zugrunde (siehe Fig. 44).

Eine Batterie von 2 Akkumulatoren B ist über einen Schalter S auf einen Widerstand W kurzgeschlossen, so daß die ganze Spannung der Batterie längs des Widerstandes vernichtet wird. Je nach der Stellung des Schiebers D wird man daher jede beliebige zwischen 4 und 0 Volt liegende Spannung abnehmen und am Voltmeter V messen können. Vom Voltmeter führen zwei Drähte über ein Galvanometer G und einen Taster T nach der Hilfselektrode He bzw. der Elektrode E der Elektrolyse. Sind die Spannung zwischen diesen beiden Elektroden und die von W abgenommene Teilspannung der Batterie einander gleich, so darf der Zeiger des Galvanometers G nicht ausschlagen, wenn T geschlossen ist.

Wie die Abbildung (Fig. 43) zeigt, sind die benötigten Meßinstrumente in einem solid gearbeiteten rechteckigen Nußbaumkasten so eingebaut, daß nur die zu bedienenden Teile herausragen bzw. sichtbar sind. Es sind 1. ein auf dem Drehspulprinzip beruhendes Voltmeter für normal 0—2,5 Volt von 0,05 zu 0,05 Volt geteilt — 0,01 Volt sind noch ablesbar —, 2. ein auf gleichem Prinzip beruhendes Galvanometer mit 20—0—20 Skalenteilen, wovon ein Teil etwa $= 4.10^{-6}$ Amp. bei 200 Ω Galvanometerwiderstand entspricht, 3. ein Stromschlüssel für die Hilfsbatterie, 4. ein Taster für den Galvanometerkreis, 5. vier Stück entsprechend bezeichnete Anschlußklemmen und 6. ein auf Schiefer gewickelter Konstantandraht. Von dem Widerstand ist nur der Handgriff der verschiebbaren Kontaktbürste an der linken Kastenwand sichtbar. Der Widerstand läßt sich aber nach Lösen zweier Muttern zwecks etwaiger Reinigung aus dem Kasten herausnehmen.

Die Arbeitsweise mit diesem Apparat ist genau die gleiche wie mit der Meßbrücke; sie wird durch folgende Betrachtung näher erklärt.

Die Reduktion des Wismuts dauert unter den angegebenen Verhältnissen 9 Minuten. Die anfängliche Konzentration des Metalls beträgt 0,2 g, die Konzentration, bei der man die Fällung als beendet ansehen kann, 0,0002, die Stromstärke verläuft von 3,0 Amp. anfangend bis 0,2 Amp. und die gemessene Spannung steigt von 0,63 auf 0,90 Volt.

Nach S. 67 stehen nun Zeit und Konzentration in logarithmischer Beziehung, d. h.

$$-t = k_1 \log (C) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Da die Stromstärke i und die momentanen Konzentrationen C proportional sind, so befindet sich auch t in logarithmischer Abhängigkeit von i, d. h. durch Gleichungen ausgedrückt

$$C = k_2\, i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

und

$$-t = k_3 \log (i) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Nach der Nernstschen Formel ist die Spannung eine logarithmische Funktion der Konzentration, d. h.

$$-\varepsilon + \text{konst.} = k_4 \log (C)\ ^{1)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Daher ist dieselbe auch porportional der Zeit, also

$$\varepsilon - \text{konst.} = k_5\, t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

Hieraus geht hervor, daß, wenn Zeit und Spannung in arithmetischem Verhältnis zunehmen, Stromstärke und Konzentration in geometrischem Verhältnis kleiner werden.

Diese Beziehung zwischen den zusammengehörigen Werten von t, ε, i und C ist in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 22.

Zeitlicher Verlauf von Spannung, Stromstärke und Konzentration bei der Schnellelektrolyse.

t	0	—	3	—	6	—	9	} Minuten
Δ t	—	3	—	3	—	3	—	
ε	0,63	—	0,72	—	0,81	—	0,90	} Volt
Δ ε	—	0,09	—	0,09	—	0,09	—	
i	3,0	—	0,3	—	0,03	—	0,003	Amp.
i/i_1	—	10	—	10	—	10	—	
C	0,2	—	0,02	—	0,002	—	0,0002	
C/C_1	—	10	—	10	—	10	—	

In derselben ist die Zeit in Intervalle von 3 zu 3 Minuten zerlegt, die Spannung in solche von 0,09 Volt zu 0,09 Volt. Dies entspricht nach Analogie der primären Salze einer Abnahme der Konzentration und Stromstärke nach Zehnerpotenzen, also für i von 3,0 auf 0,3 usw., für C von 0,2 auf 0,02 usw.

Für ein primäres Salz des 3wertigen Wismuts müßte die Spannung

[1]) Für die Konzentration in der adhärierenden Schicht (c) ist $-\varepsilon = k \log c$; führt man für das Verhältnis $\frac{C}{c}$ einen konstanten Wert ein, so erhält man die oben aufgestellte Gleichung.

nach der Nernstschen Formel in Intervallen von $\frac{0,058}{3} = 0,019$ Volt statt 0,09 Volt ansteigen. Der Unterschied ist zum Teil in der Komplexbildung des Wismuts in der weinsauren Lösung begründet. Nach der Tabelle müßte ferner die Stromstärke auf 0,003 Amp. sinken, während tatsächlich am Schluß noch 0,2 Amp. vorhanden sind. Diese Differenz ist auf herrschende Nebenreaktionen an der Kathode zurückzuführen. Die Größe derselben sind von A. Fischer durch Einschalten eines Silbernitratvoltameters gemessen worden. Hiernach entsprachen:
bei einer Dauer von 12 Minuten

0,2693 g Bi . . . 0,5387 g Ag statt 0,4172 g Ag

und in 10 Minuten

0,2154 g Bi . . . 0,4360 g Ag statt 0,3337 g Ag.

Dies entspricht einer Ausbeute von 77,6 bzw. 76,5 %.

Aehnlich, jedoch in besserer Uebereinstimmung mit der Theorie liegen die Verhältnisse bei der Abscheidung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung. Die Reduktion beginnt bei einer Potentialdifferenz der Hilfselektrode von 0,5 Volt und kann mit einer solchen von 0,7 Volt in 10 Minuten zu Ende geführt werden, während das Gleichgewichtspotential des Kupfers für den ersteren Wert 0,4 Volt verlangt [1]).

Die Elektroanalyse mit Beobachtung der Kathodenspannung ist zwar mit dem Aufwand einer besonderen Apparatur verknüpft, jedoch in der Ausführung außerordentlich einfach und sicher, zudem hat man den Verlauf einer Metallreduktion vollständig in der Gewalt. Da diese Arbeitsweise außerdem Bestimmungen und Trennungen erlaubt, die bislang nicht ausführbar waren, so stellt sie eine wertvolle Bereicherung der Elektroanalyse dar [2]).

---

[1]) Siehe hierzu P. Erculisse, Bull. Soc. Chim. Belgique 25, 427 (1911).

[2]) Die auf die oben beschriebene Art auszuführende Arbeitsweise kann heute als die „klassische“ bezeichnet werden, da sich bereits drei verschiedene neuere gefunden haben, welche eine Vereinfachung und Verbilligung anstreben.

In erster Linie ist auf die erst zum Teil abgeschlossenen Versuche von W. Böttger (Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 120 [1921]) zu verweisen.

Aus der Ueberlegung, daß die Badspannung einer Elektrolyse einmal zu den unerläßlichen Angaben für diese gehört und sie zum anderen ursächlich mit dem Kathodenpotential verknüpft ist, wird versucht, auf empirischem Wege die für jede einzelne Fällung bzw. Trennung benötigte Badspannung als Abscheidungsspannung zu ermitteln. Man braucht alsdann im praktischen Falle nur diese einzuhalten, bzw. ihr Uebersteigen zu verhindern, um zum Ziele zu gelangen.

d) *Arbeiten mit der Hildebrandschen Zelle.*

Die in Fig. 34 (S. 99) abgebildete Hildebrandsche Zelle wird auf folgende Weise hergestellt. Eine Kristallisierschale von 11 cm Durchmesser und 5 cm Höhe wird mit Quecksilber bis zu einer Höhe

Auf die Anwendung dieser Methode ist im Praktischen Teil bei der Trennung Hg - Cu zurückgegriffen worden. Im übrigen sei auf die Mitarbeiter Böttgers, B. P. Richardson, P. Baumann und H. Kelly verwiesen.

Den zweiten Versuch hat A. Lassieur (Compt. rend. de l'Acad. **179**, 632 [1924]) gemacht. Er mißt nicht die Klemmenspannung einer Kette: Niederschlagselektrode, Elektrolyt, Hilfselektrode, d. h. er kompensiert nicht deren Stromstärke durch eine entgegengesetzt gerichtete wie im Poggendorfschen Verfahren, sondern er liest lediglich an einem Voltmeter die Klemmenspannung ab. Der Kompensationsstromkreis und das Nullinstrument fallen weg, und an ihre Stelle treten ein Voltmeter und ein großer Widerstand, welcher die Stromstärke für die Messung möglichst klein hält. Die gemessene Spannung braucht fernerhin keine bestimmte zu sein (Potentialdifferenz aus dem Potential des zu fällenden Metalls und dem der konstanten und definierten Hilfselektrode), weshalb eine Vereinfachung der letzteren möglich ist.

Fig. 45.

Schaltungsschema nach A. Lassieur.

Die Schaltung sei durch Fig. 45, S. 127 veranschaulicht.

Die Batterie A ist über den Widerstand R kurz geschlossen. Von ihm zweigt bei C und D, das beweglich ist, der Analysenstrom ab. Dieser kann in J gemessen werden. N ist die Kathode, deren Umgebung durch einen Flüssigkeitsheber mit der Hilfselektrode K verbunden ist. Diese ist über das Voltmeter V und einen großen Widerstand R′ mit D, resp. N verbunden. Wird nun R′ sehr groß gewählt, so zeigt V die Spannung zwischen N und K an. Da nun K konstant ist und N sich nur um geringe Beträge gemäß der Ionenkonzentration, auf welche es anspricht, ändert, so kann man das Potential von N so konstant halten, wie es die Abscheidung oder Trennung von einem unedleren Metall erfordert. Man wird also jede Steigerung in V durch Herabsetzung der Stromstärke — gemessen in J — kompensieren können. Lassieur vermeidet die Anwendung von Quecksilbersalzen in der Hilfselektrode, da ja stets die Gefahr ihres Eintretens in den Elektrolyt durch Diffusion besteht. Er setzt daher die Hilfselektrode aus Quecksilber und einer Lösung von KCl oder KNO_3 zusammen, was durchaus zulässig ist, da ja ein bestimmter Wert nicht erreicht werden soll. R′ kann zwischen einigen Hundert

von 7 mm beschickt. Ein abgesprengtes Becherglas von 6 cm Durchmesser und 4,5 cm Höhe wird hierauf so in das Quecksilber eingesetzt, daß der untere Rand desselben nur 2 mm in das Quecksilber eintaucht. Zu diesem Zwecke ruht der innere Glaszylinder auf einem Y-förmig gestalteten Glasstab von 5—6 mm Stärke und wird außerdem durch drei Gummi- oder Korkstopfen, die gegen die Kristallisierschale angedrückt sind, festgehalten. Durch den Glaszylinder zerfällt das Innere der Kristallisierschale in zwei Räume. In dem Außenraum befindet sich eine Nickelspirale von sechs Windungen, deren tiefste sich 1 cm über der Quecksilberoberfläche befindet und deren beide Enden in das Quecksilber eintauchen. Letzteres wird durch den in einem Glasrohre eingeschmolzenen Platindraht mit dem negativen

---

Ohm variieren. Da Galvanometer verschiedener Konstruktion verschieden große Widerstände haben, wird R′ recht groß — etwa 25000 Ohm — gewählt.

Da der Wert von V unbestimmt ist, muß nach Möglichkeit mit Elektroden gleicher Oberfläche gearbeitet werden. Elektroden und Apparatur sind die von A. Kling und A. Lassieur (siehe S. 93) angegebenen.

Bei der Ausführung der Elektrolyse verfährt man wie folgt: Nach Ansetzen des Rührers gibt man einen kleinen Strom auf, den man — D vom Kontakt mit C entfernend — steigert, bis das abzuscheidende Metall erscheint. Der nun vom Millivoltmeter angezeigte Wert ist derjenige des Hilfspotentials und wird nun durch eine rückläufige Bewegung von D konstant gehalten. Ist die Stromstärke auf ca. 0,1 heruntergegangen, so kann man die Elektrolyse unterbrechen und in gleicher Weise ein weiteres Metall fällen.

Lassieur hat das Verfahren an einigen Trennungen und Fällungen erprobt (siehe Trennung Bi-Pb).

Einen dritten Weg beschreibt D. J. Brown (Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 582 [1926]). Er setzt im Sandschen Verfahren an Stelle der Hilfselektrode einen Draht in das Elektrolysierbad ein, welcher aus dem zu fällenden Metall besteht oder mit ihm bedeckt ist. Während nun das Metall an der Kathode gefällt wird, muß der Strom so kontrolliert werden, daß das beobachtete Kathodenpotential um 0,1—0,2 Volt negativer ist als der Draht. Man entnimmt also dem Akkumulator 0,1 bzw. 0,2 Volt und reguliert den Analysenstrom so, daß das Galvanometer dauernd 0 zeigt. Selbstverständlich muß ein größerer Widerstand in den Galvanometerstromkreis eingeschaltet werden, und zwar soviel als demjenigen der Sandschen Elektrode entspricht.

Die obige Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Draht muß so bemessen werden, daß genügend Spielraum bleibt, um eine Ionenart vollständig abzuscheiden, ohne daß auch Wasserstoff oder ein anderes Metall frei gesetzt wird. Daher ist bei Wismut z. B. diese Differenz etwas weniger negativ zu halten als etwa bei Kupfer und Antimon. Immer aber sind Kathode und Draht zusammen zu wägen.

Die Fällungen und Trennungen, welche Brown auf diese Art ausgeführt hat, sind seinem Arbeitsgebiet mit E. P. Schoch, den Fällungen in salzsauren Lösungen entnommen (Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1660 [1916]).

Pol der Stromquelle leitend verbunden. Als Anode dient die in derselben Figur abgebildete Doppelnetzelektrode. Dieselbe wird in das in Fig. 21 (S. 91) abgebildete Stativ eingespannt und bei Ausführung der Hildebrandschen Methoden mit einer Umdrehungszahl von 300 pro Minute bewegt.

Zur Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen oder Halogenen gibt man zunächst soviel reines Quecksilber hinzu, daß dessen Oberfläche etwa 3 mm über dem unteren Rand des inneren Glases steht, füllt sodann den Außenraum der Zelle mit soviel destilliertem Wasser, daß der Nickeldraht vollkommen bedeckt ist und fügt wenige Kubikzentimeter einer gesättigten Kochsalzlösung hinzu. Sodann gibt man in den Innenraum die zu elektrolysierende Flüssigkeit. Während das Anion durch das Silber gebunden wird, wird das auf dem Quecksilber gebildete Metallamalgam durch die Zentrifugalkraft der kreisenden Flüssigkeit in den Außenraum transportiert. Dort wird dasselbe unter Mitwirkung von Nickel und Kochsalz zu Hydroxyd zerlegt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird der gesamte Inhalt der Zelle einschließlich des Quecksilbers in ein Becherglas gebracht und das Hydroxyd titriert. Nach der Titration wird das Quecksilber gereinigt, worauf es zu neuen Bestimmungen benutzt werden kann. Die Zelle ist sorgfältig rein zu halten.

IV. Praktischer Teil.

Wie in der qualitativen und quantitativen Analyse empfiehlt es sich auch bei Besprechung der elektroanalytischen Methoden für die Einzelbestimmungen und Trennungen der Elemente eine Einteilung derselben in Gruppen vorzunehmen.

Teils aus theoretischen, teils aus praktischen Gründen sei folgende Gruppeneinteilung gewählt [1]).

Erste Gruppe. Metalle: Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold, Palladium, Rhodium, Platin, (Iridium) [2]), Wismut, Antimon, Zinn, (Arsen), Tellur, Selen.

[1]) In den Gruppen sind nur diejenigen Elemente aufgezählt, die später zur Besprechung gelangen.

[2]) Die in den Klammern genannten Elemente werden nur im Abschnitt B „Trennungen“ erwähnt.

Zweite Gruppe. Metalle: Cadmium, Zink, Indium.

Dritte Gruppe. Metalle: Eisen, Nickel, Kobalt.

Vierte Gruppe. Metalle: Blei, Thallium, Mangan, Chrom, Molybdän, Uran (Wolfram, Vanadin, Niob, Tantal).

Fünfte Gruppe. Metalle: (Seltene Erden, Aluminium, Beryllium), Calcium, Barium, Strontium, (Magnesium), Kalium, Natrium, (Lithium).

Sechste Gruppe. Metalloide und Anionen: Fluor, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, CO_3-Ion, $FeCN_6$-Gruppe, PO_4-Ion, NO_3-Ion usw.

Gruppe I enthält die Metalle, welche elektropositiver als die Wasserstoffelektrode sind und demgemäß aus saurer Lösung theoretisch quantitativ abgeschieden werden können.

Wie sich zeigen wird, ist das auch praktisch der Fall.

Gruppe II enthält neben Indium, Cadmium und Zink zwei Metalle, die zwar elektronegativer als Wasserstoff sind, aber dank der Ueberspannung der Wasserstoffentwicklung noch aus saurer Lösung quantitativ niedergeschlagen werden können.

Gruppe III umfaßt Eisen, Nickel und Kobalt, ebenfalls Metalle von elektronegativerem Charakter als Wasserstoff, an denen jedoch die Wasserstoffentwicklung nur einen so geringen Widerstand zu überwinden hat, daß ihre Abscheidung in saurer Lösung nicht zu beenden ist. Die Ausfällung der letzten Mengen gelingt vielmehr nur aus alkalischen Elektrolyten.

Gruppe IV enthält teils die an der Anode als Superoxyde, teils die an der Kathode als Oxyde abscheidbaren Metalle.

Gruppe V umschließt die am stärksten elektropositiven Metalle, die als solche nicht einmal aus alkalischen Lösungen reduzierbar sind, sondern höchstens als Amalgame abgeschieden werden können.

Gruppe VI schließlich enthält die verschiedenen ausgesprochenen Anionen.

In die Gruppen sind die Elemente teils nach ihrer praktischen Bedeutung, teils nach ihrem elektrolytischen Potential eingereiht. So ist in der ersten Gruppe Kupfer als wichtigster Repräsentant an die Spitze gestellt, zumal für dieses Metall die meisten Methoden bearbeitet sind, so daß bei den späteren Metallen auf die bei Kupfer besprochenen Verfahren und Beobachtungen verwiesen werden kann.

A. Einzelbestimmungen.

Gruppe I.

Kupfer.

Atomgewicht Cu = 63,57.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,3293 mg für $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Cu^{\cdot\cdot}} = + 0{,}34$ Volt [1]).
Ueberspannung der H_2-Entwicklung $\eta_H = 0{,}19$ Volt.

Literatur [2]).

(a) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 109.
(b) F. A. Gooch und H. E. Medway, Amer. Journ. Science Sill. [4] **15**, 320 (1903); Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 414 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** I, 1372.
(c) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(d) A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904).
(e) H. E. Medway, Amer. Journ. Science Sill. [4] **18**, 180 (1904); Chem. Zentralblatt **1904** II, 1688.
(f) D. S. Ashbrook, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1283 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 1761.
(g) Lily G. Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1255 (1905); Chem. Zentralbl. **1905** II, 1284.
(h) Anna Flanigen, Dissertation. Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 455 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 96.
(i) Julia Langness, Dissertation. Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 459 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 93.
(k) H. J. S. Sand, Proc. Chem. Soc. London **22**, 43 (1906); Chem. Zentralbl. **1906** I, 1459.
(l) F. M. Perkin, Chem. News **93**, 283 (1906); Chem. Zentralbl. **1906** II, 276.
(m) A. Fischer, Chem. Ztg. **31**, 25 (1907).
(n) A. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 136 (1907).
(o) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London **91**, 373 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** I, 1460.
(p) A. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 469 (1907).
(q) Lily G. Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 797 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 743.
(r) F. C. Frary, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 308 (1907).
(s) A. Sieverts und W. Wippelmann, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **87**, 169 (1914).

[1]) Die elektrolytischen Potentiale sind in der Zählung nach Nernst (S. 29) angegeben.

[2]) Die unter „Literatur" angeführten Quellen beziehen sich stets auf Schnellmethoden. Die außerdem in den Fußnoten enthaltenen Literaturangaben betreffen hingegen allgemeine elektrolytische Arbeiten.

(t) E. Schürmann und K. Arnold, Chem. Ztg. 32, 886 (1908); Mitt. Mater.-Prüfungsamt Lichterfelde 27, 470 (1909); F. Foerster, Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 10 (1921).
(u) F. Foerster, „Elektrochem. wässer. Lösungen" 1922. 3. Aufl., S. 475.
(v) W. D. Treadwell, „Elektroanalyt. Methoden" 1915. S. 65.
(w) E. P. Schoch und D. J. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1660 (1916).
(x) Anna J. Engelenburg, Zeitschr. f. analyt. Chem. 62, 257 (1923).

Für kein zweites Metall ist die Elektrolyse von so hoher Bedeutung wie für Kupfer.

Die Schnellfällung des Kupfers kann mit den verschiedensten Elektroden und Elektrolyten vorgenommen werden, da dieses Metall von allen Metallen am sichersten in guter Form erhalten wird. Die Versuchsbedingungen können denn auch bei der Kupferfällung in weiteren Grenzen variiert werden, als dies bei den meisten anderen Metallen möglich ist.

1. *Salpetersaure Lösung.*

Luckow[1]) hat zuerst gezeigt, daß sich Kupfer aus einer salpetersauren Lösung quantitativ durch Elektrolyse abscheiden läßt. Dieser Elektrolyt ist am meisten verbreitet, da in demselben die häufigsten Trennungen des Kupfers möglich sind und die Beschaffenheit des Metalls stets eine gute ist. Auch für die Schnellbestimmung des Kupfers erscheint dieser Elektrolyt vorteilhaft.

Je nach Temperatur und Säuremenge können verschieden hohe Stromstärken angewandt werden (siehe Tabelle 20, S. 81), von deren Wahl wiederum die Dauer der Reduktion abhängt. J. R. Withrow[2]) gibt als günstige Temperaturen bei ganz kleinen Stromstärken (0,08 Amp.) solche bis zu 70° an. Von da ab wird die lösende Wirkung der Salpetersäure so stark erhöht, daß keine quantitative Fällung möglich. Für höhere Stromstärken geben W. C. Blasdale und W. Cruess[3]) 60° an. Tabelle 23 (S. 133) enthält eine Reihe von A. Fischer und anderen Autoren geprüfter Bedingungen, aus denen man nach Bedarf und Zweck die geeignetste auszuwählen hat.

Hat man bezüglich der Fällungsbedingungen die Wahl, so ist Nr. 6 zu empfehlen, auch dann, wenn das Metall bereits als salpetersaures Salz vorliegt.

Die vorstehenden Daten gelten ohne Abänderung auch für den

[1]) C. Lukow, Zeitschr. f. anal. Chem. 8, 23 (1869).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 381 (1908).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1264 (1910).

Tabelle 23[1]).

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cu in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1*)	S_1	800	0,3 als $CuSO_4$	125	20 ccm HNO_3 (1,2)	1,0	2,5 bis 3,0	—	20 bis 30°	62	A. Fischer (m)[3])
2	S_1	800	0,3 als $CuSO_4$	125	20 ccm HNO_3 (1,2)	2,0	2,8 bis 3,0	—	20 bis 30°	60	A. Fischer (m)[3])
3	S_1	800	0,3 als $CuSO_4$	125	2 ccm HNO_3 (1,2)	2,0	3,0 bis 3,5	—	95°	40	A. Fischer (m)[3])
4*)	S_1	800	0,3 als $CuSO_4$	125	1 ccm HNO_3 (1,2)	3 25	5—6	—	90°	20	A. Fischer (m)
5	NN	800	0,25 als $CuSO_4$	85	1 ccm HNO_3 (1,4)	10	2,8	—	heiß	6	Sand (o)
6*)	NN_1	1000 bis 1200	0,3 als $CuSO_4$	110	1 ccm HNO_3 (1,4)	10	2,8 bis 3,0	—	heiß	10	A. Fischer**)
7	S_3	800	0,25—0,5 als $CuSO_4$	125	1 ccm HNO_3 (1,4) + 5 ccm NH_4OH nach 10 Minuten	5	10—8	—	90°	15—20	Exner (c)
8	NN_2[2])	800	0,4 als Sulfat od. Nitrat	100	1—3 ccm HNO_3 (1,4)	2,7-0,6	2,0-2,5	—	kalt	10—15	W. D. Treadwell (v)
9	NN_2[2])	800	desgl.	100	desgl.	3,3-0,7	2,0-2,5	—	heiß angesetzt	10—15	desgl.

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	Analytiker
1*)	0,2942	0,2943	+ 0,1	Hensen
3	0,2942	0,2943	+ 0,1	Hensen
4*)	0,2856	0,2858	+ 0,2	Steinschneider
5	0,2474	0,2471	— 0,3	Sand
6*)	0,2890	0,2888	— 0,2	Schleicher
7	0,2400	0,2395	— 0,5	Exner
8	—	—	0,1—0,2	Treadwell
9	—	—	0,1—0,2	Treadwell

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 1, 4 und 6.

**) A. Fischer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

[1]) Bemerkungen zu den folgenden Tabellen: Die Bedeutung der in der Rubrik „Elektrodentype" befindlichen Zeichen S_1, NN, NN_1 usw. ist S. 112 erklärt;

in Fig. 28 (S. 95) abgebildeten, von Gooch und Medway vorgeschlagenen rotierenden Platintiegel, der wiederum durch die in Fig. 31 (S. 97) dargestellte rotierende Netzkathode ersetzt werden kann. Bedingung 6 eignet sich auch für die von Frary (siehe Fig. 19, S. 89) getroffene Anordnung, wobei die Abscheidung von 0,2 g Kupfer gleichfalls in 20 Minuten beendet ist.

Zur Prüfung auf das Ende der Reaktion entnimmt man dem Elektrolyt 1 ccm mittels einer Pipette, bringt auf ein Uhrglas auf weißer Unterlage und fügt NH_3 und H_2S — Wasser zu. Eine Bräunung von kolloidalem Kupfersulfid darf auch bei erneutem Zusatz von Elektrolytflüssigkeit nicht entstehen. Tritt sie auf, so dampfe man die Probe auf dem Wasserbad ein, löse in wenig HNO_3 und gebe sie wieder zum Elektrolyt. W. B. Fritz, A. Guillaudeu und J. R. Withrow[1]) empfehlen Ferrocyankalium als Reagens für die mit NH_3 neutralisierte und mit Eisessig angesäuerte Probe.

Da sich das abgeschiedene Kupfer in warmer Salpetersäure sehr leicht löst, empfiehlt es sich, das Metall mit Anwendung eines Hebers unter Stromdurchgang auszuwaschen. Bei einiger Uebung und Schnelligkeit gelingt es jedoch auch, die Elektrolyse auf die S. 116 beschriebene Weise ohne Verlust an Metall zu unterbrechen, wie Versuche mit nach 3 und 4 erhaltenen Niederschlägen gezeigt haben.

Nach G. L. Heath[2]) bleiben 0,005 — 0,008 % Cu in Lösung, weshalb er den Elektrolyten mit H_2S behandelt, das abgeschiedene Sulfid glüht, in HNO_3 und H_2SO_4 löst und erneut elektrolysiert. Andere, so F. L. Hahn[3]), prüfen und bestimmen einen etwaigen Kupferrest kolorimetrisch.

Ueber das Trocknen des Niederschlags siehe S. 115 u. 117. E. Büttgenbach[4]) empfiehlt zum Verdampfen des Alkohols den Boden

in den in Rubrik 4 angeführten Formeln für die Salze ist das Kristallwasser stets vernachlässigt. In der Rubrik „Volt" ist außer „Klemmenspannung" noch das Elektrodenpotential eingesetzt. Unter „Kathodenpotential" ist für gewöhnlich das auf die Quecksilber(I)sulfat 2n-Elektrode bezogene Potential der Kathode zu verstehen (vgl. S. 119). „Anodenpotential" wurde in den Tabellen 68, 69 und in denen der Gruppe VI verzeichnet.

[2]) NN_2: rotierende Netz- oder Zylinderkathode an zwei durch das Bad kurz geschlossenen Edisonzellen.

[3]) Siehe d. Versuche S. 81.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 168 (1913).

[2]) Journ. Ind. Eng. Chem. 4, 402; Chem. Zentralbl. **1912** II, 1065.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **99**, 201 (1917).

[4]) Dissertation. Aachen 1925.

der umgekehrten Schale mit heißem Wasser zu übergießen und dann erst, wie gewohnt, aufrecht stehend im Trockenschrank zu belassen.

Das Kupfer kann nach Versuchen von A. Fischer in Gemeinschaft mit Hensen[1]) sowohl als Sulfat wie Nitrat vorliegen, während Chloride nicht zugegen sein dürfen. Phosphorsäure in geringer Menge vorhanden, ist nach Versuchen A. Fischers ohne schädlichen Einfluß, eine Tatsache, die für die Trennung von Kupfer und Wismut mit Phosphorsäure nach H. Salkowski[2]) von Bedeutung ist. Stickoxyde sind vor der Elektrolyse zu vertreiben, da sie die Reduktion des Kupfers stören.

Nach Stansbie[3]) beschleunigt salpetrige Säure, welche während der Elektrolyse gebildet wird, katalytisch die Wiederauflösung des Kupfers, doch kann man durch lebhaftes Bewegen des Elektrolyten oder durch Zusatz von Harnstoff diese Wirkung größtenteils wieder aufheben[4]). Die Reduktion geht zumeist bis zur NH_3-Bildung weiter, so daß freie Säure gebunden wird. Man vermeide daher zu kleine, wie aus oben angeführtem Grunde zu große Säuremengen und halte sich an die gegebenen Bedingungen.

Lösungen mit unbekanntem, nicht zu großem Gehalte an freier Salpetersäure, werden mit Ammoniak zuvor neutralisiert und sodann mit der angegebenen Menge Salpetersäure versetzt.

Hat man bei der Ausführung von Trennungen ein unreines Kupfer erstmals ausgeschieden, so löse man die gewöhnlich etwa 0,4 g nicht übersteigende Kupfermenge in 2 ccm HNO_3 (1,4), verkoche die Stickoxyde und fälle ohne weiteren Salpetersäurezusatz nach Nr. 6 der Tabelle 23.

Zur schnellen Entfernung größerer Kupfermengen aus Lösungen, beispielsweise in der Analyse von Schwarzkupfer, eignet sich vorzüglich das rotierende Drahtnetz N, auf das in einer Operation 10 g Kupfer und darüber in 2 Stunden niedergeschlagen werden können.

Liegt Kupfer als Kupfer(I)rhodanid vor, so kann man in Salpetersäure lösen und nach Zerstören der Rhodanwasserstoffsäure durch 5 Minuten langes Kochen elektrolysieren[5]). G. Fenner und J. Forschmann[6]) dampfen die Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure ein, um

[1]) Bisher nicht veröffentlichte Versuche.

[2]) H. Salkowski, Ber. d. chem. Ges. 38, 3943 (1905); vgl. Sandhoff, Dissertation. München 1904.

[3]) Chem. News 106, 283 (1912).

[4]) Blasdale und Cruess, loc. cit.

[5]) D. J. Demorest, Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 216 (1913).

[6]) Chem. Ztg. 42, 205 (1918).

Salpeter- und Rhodanwasserstoffsäure zu entfernen. Man kann aber auch das Rhodanid durch Veraschen und Glühen in das Oxyd überführen und dieses vor der Elektrolyse in Salpetersäure lösen.

Bezüglich des Einflusses des Eisens auf die Kupferfällung sei auf das Kapitel Trennung des Kupfers vom Eisen (S. 286) verwiesen.

In der salpetersauren Lösung läßt sich das Kupfer von Blei, Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Mangan und kleineren Mengen Wismut trennen, während Silber, Antimon, Arsen und Zinn zum Teil in den Kupferniederschlag übergehen

2. *Schwefelsaure Lösung.*

Für die Schnellfällung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung hat F. Foerster Bedingungen gegeben, welche diese zu den elegantesten und genauesten macht (siehe Tabelle 24 Nr. 7 und die zugehörigen Analysendaten). Insbesondere wenn das Metall als Nitrat vorliegt, werden gute Resultate erzielt. Ueberhaupt konnte bei der Prüfung dieser Methode wie auch jener in salpetersaurer Lösung festgestellt werden, daß die gleichzeitige Anwesenheit von Salpeter- und Schwefelsäure stets zu besseren Resultaten führt als diejenige einer dieser Säuren allein. Hiermit sind auch die Angaben von Hollard und Bertiaux[1]) in Einklang, welche über 3 g Cu aus dem Gemisch abscheiden.

Das Metall fällt aus der schwefelsauren Lösung etwas langsamer als aus der salpetersauren, dafür aber auch dichter, wie die langsamere Wiederlösung zeigt.

Andere empfehlenswerte Fällungsbedingungen sind ebenfalls aus Tabelle 24 zu ersehen.

Mikroelektrolytisch erfolgt die Kupferfällung nach F. Pregl aus schwefelsaurer Lösung, doch wird auch hier bei Gegenwart anderer Metalle, namentlich von Eisen, der salpetersaure Elektrolyt bevorzugt[2]).

Auf die Quecksilberkathode läßt sich das Kupfer ebenfalls aus salpetersaurem Elektrolyt abscheiden. P. Baumann[3]) benutzt diese Tatsache zur Trennung Kupfer—Antimon und Kupfer—Cadmium. Bei Verwendung der von ihm vorgeschlagenen Zelle (siehe S. 99) findet die Zersetzung bei 70° und 1,6—1,8 Volt Spannung statt. Die Fällung dauert für etwa 0,2 g Cu 80—90 Minuten.

---

[1]) „Analyse des métaux par élektrolyse", Paris 1919, 3. Aufl. S. 92.

[2]) „Die quantitative organische Mikroanalyse", 2. Aufl. 1923. S. 164 u. f.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 72, 315 (1912).

Tabelle 24.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cu in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1*)	S_1	800	0,3 als $CuSO_4$	125	12 ccm H_2SO_4 konz.	1,4 bis 1,2	2,8 bis 2,6	—	55 bis 65°	33	A. Fischer (m)
2	T	600 bis 800	0,05—0,25 als $CuSO_4$	50	6—7 Tropfen H_2SO_4 (1 : 4)	3,0 bis 13 auf 100cm²	—	—	kalt begonnen	10—15	Gooch u. Medway (b)
3	S_3	600	0,5 als $CuSO_4$	125	1 ccm H_2SO_4 (1 : 10)	3—5	14—9	—	siedend	3—5	Exner (c)
4*)	NN_1	1000 bis 1200	0,3—0,35 als $CuSO_4$	110	1 ccm H_2SO_4 konz.	8—9 bis 0,1	—	0,7 bis 0,75	80°	8—10	A. Fischer**)
5	NN	800	0,3 als $CuSO_4$	85	1 ccm H_2SO_4 konz.	10	3,0	—	lau	6	Sand (o)
6	NN	800	0,3 als $CuSO_4$	85	0,75 ccm H_2SO_4 konz.	10—7	2,8 bis 3,0	—	siedend	5—7	Sand (o)
7*)	NN_1	800 bis 1000	0,4 als Sulfat	100	1 ccm H_2SO_4 konz.	?	2	—	ca. 80°	15—17	F. Foerster (u)
8	Netz, Zylinder oder Schale	800	0,3 als Sulfat	100	1—3 ccm H_2SO_4 konz.	2,0 ¹) bis 0,5	2,2 bis 2,5	—	kalt	12—20	W. D. Treadwell (v)
9	Netz, Zylinder oder Schale	800	0,3 als Sulfat	100	1—3 ccm H_2SO_4 konz.	2,7 ¹) bis 0,7	2,2 bis 2,5	—	50 bis 70°	15	W. D. Treadwell (v)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	Analytiker
1*)	0,3036	0,3031	— 0,5	Fußgänger
2	0,0651	0,0649	— 0,2	Gooch u. Medway
2	0,2548	0,2545	— 0,3	Gooch u. Medway
3	0,4949	0,4992	— 0,2	Exner
4*)	0,2753	0,2748	— 0,5	Hilbing
4*)	0,3638	0,3638	± 0	Hilbing
4*)	0,3146	0,3142	— 0,4	Hilbing
5	0,2474	0,2476	+ 0,2	Sand
7	0,4691	0,4691	+ 0	Schleicher
8	—	—	0,1—0,2	Treadwell
9	—	—	0,1—0,2	Treadwell

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 1, 4 und insbesondere

**) A. Fischer, Bisher nicht veröffentlichte Versuche.

An zwei Edisonzellen kurzgeschlossen.

Für die Erkennung des Reaktionsendes, das Waschen und Trocknen des Niederschlages gilt das oben (Fällung aus salpetersaurer Lösung) Gesagte.

3. *Salzsaure Lösung.*

a) Zusatz von Reduktionsmitteln.

Die Verwendung salzsaurer Lösungen zur Metallreduktion ist selbstverständlich nur möglich bei Gegenwart eines Reduktionsmittels, welches freiwerdendes Chlor bindet[1]). Schoch und Brown (w) haben eine Reihe solcher versucht, so Formaldehyd, Weinsäure und Hydroxylaminhydrochlorid, welch letzteres sie als das Beste empfehlen. Sie setzen der Kupfersalzlösung, welche selbstverständlich möglichst frei von Salpetersäure sein soll und etwa 0,3—0,4 g Cu enthält, 2 g obigen Salzes zu und elektrolysieren unter Beobachtung des Kathodenpotentials. Volumen: 150 ccm, Tourenzahl: 800, Kathodenoberfläche: 90 qcm, Elektrolytzusatz: 8—12 ccm HCl (1,20), Stromstärke: 4 Amp., Kathodenpotential: 0,40 Volt, Zeit: 15—30 Minuten, Temperatur: Zimmertemperatur. Die gefundenen Werte weichen von den angewandten um 0,1—0,4 mg ab. Apparatur und Elektroden entsprechen den Sand-Fischerschen.

Die Versuche wurden von A. J. Engelenburg (x) im Classenschen Laboratorium nachgeprüft und führten zu folgender Vorschrift:

„Das Kupfersalz löst man in 10 ccm konzentrierter Salzsäure, fügt 2 g Hydroxylaminhydrochlorid hinzu und verdünnt auf 200 ccm. Bei einer Temperatur von 70° C wird das Kupfer unter Beobachtung des Kathodenpotentials (KP = 0,75 V) in 7—20 Minuten gefällt."

Wie die einzelnen Versuche erkennen lassen, handelt es sich um etwa 0,2—0,25 g Cu als $CuSO_4$ und um eine mittlere Tourenzahl von 800—1000 pro Minute. Die angegebenen Differenzen der Auswage gegen die Einwage sind sehr gering. Anstelle des Hydroxylaminhydrochlorides läßt sich auch Hydrazinsulfat (4 g) verwenden.

E. Minlos[2]) hat die Fällungsweise von Engelenburg geprüft und konnte ihre Brauchbarkeit durchaus bestätigen. Er erhielt von einer Kupfersulfatlösung die gleichen Werte, wie sie auch aus salpetersaurem Elektrolyt erzielt wurden.

[1]) Bei der Reduktion der Molybdänsäure liegen die Verhältnisse anders (siehe S. 256).

[2]) Unveröffentlichte Arbeiten aus dem Chem. Inst. der Aachener Technischen Hochschule.

b) Zusatz von Oxydationsmitteln.

Zur Bindung naszierenden Wasserstoffs hat Engelenburg, einem Rate A. Classens[1]) folgend, Ammonpersulfat als Oxydationsmittel für die Kupferfällung verwendet und erhielt nicht nur außerordentlich helle, festhaftende und gut wägbare Niederschläge, sondern auch gute Werte. Die Bedingungen sind folgende: 0,5—1 g Kupfersulfat werden in 10 ccm konzentrierter HCl gelöst, 0,1—0,2 g Ammoniumpersulfat hinzugefügt und mit einem Strom von 3 Amp. elektrolysiert. Gegen Ende wird auf 6—7 Amp. erhöht. Aus den angeführten Analysendaten geht hervor, daß 0,25 g Cu mit 4,5—7 Amp. und 3 Volt in 15—20 Minuten gefällt werden. Eine Beobachtung des Kathodenpotentials braucht hier also nicht zu erfolgen.

Es bedarf wohl keines besonderen Hinweises, daß dies Verfahren nur beim Kupfer möglich ist, welches zur Abscheidung durch den elektrischen Strom ganz besonders befähigt ist. Man erhält nach obiger Arbeitsweise in der Tat brauchbare Werte[2]), wenn man durch intensives Rühren dafür sorgt, daß der Depolarisator stets in genügender Konzentration an der Kathode vorliegt. Ist dies nicht der Fall, so tritt gleichwohl dunkles, schwammiges Kupfer auf. Auch ist mit dem Heraufsetzen der Stromstärke recht vorsichtig vorzugehen, damit eine Spannung von etwa 1,8 Volt nicht überschritten wird, da sonst Wasserstoff auftritt.

Mit Beginn der Elektrolyse setzt eine kräftige Chlorentwicklung ein, welche sich deshalb durch einen Zusatz an Reduktionsmitteln nicht verhindern läßt, weil die depolarisierende Wirkung des Oxydationsmittels außerordentlich leicht aufgehoben wird und das Metall dunkel ausfällt.

Daß weiterhin eine solche Methode mit Platinverlust an der Anode arbeitet, ist leicht verständlich, und so bleibt als das empfehlenswerte Verfahren der Kupferbestimmung aus salzsaurem Elektrolyt jenes unter Beobachtung des Kathodenpotentials.

4. *Ammoniakalische Lösung.*

Die ammoniakalische Lösung ist zur Abscheidung des Kupfers von Oettel[3]) vorgeschlagen worden und bietet die Möglichkeit, das

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **63**, 42 (1923).

[2]) Nach Versuchen von A. Schleicher und L. Toussaint, bisher nicht veröffentlicht. Eine Prüfung der Niederschläge auf einen eventuellen Chlorgehalt ist dabei nicht vorgenommen worden.

[3]) Chem. Ztg. **18**, 879 (1894).

Metall von größeren Mengen Arsen zu trennen, als dies in der salpetersauren Lösung möglich ist. Chlor ist ohne schädlichen Einfluß. Blei, Wismut, Quecksilber, Cadmium und Nickel gehen jedoch in das Kupfer über. Die Schnellfällung des Kupfers gelingt unter den in Tabelle 25 (S. 140) angegebenen Bedingungen.

Tabelle 25.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cu in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	S_3	800	0,25 bis 0,5 als $CuSO_4$	125	3—1,5 g $(NH_4)_2SO_4$ 20—30 ccm NH_4OH konz.	5,0	8—12	—	heiß	5—8	Exner (c)
2	S_3	800	0,25 bis 0,3 als $CuSO_4$	125	3—1,5 g NH_4NO_3 20—30 ccm NH_4OH konz.	5,0	8—12	—	heiß	10—15	Exner (n)
3*)	NN_2	800	0,3 als $CuSO_3$	90	1 g NH_4NO_3 20 ccm NH_4OH (0,91)	3—5	3,3 bis 3,4	—	20 bis 60°	13—20	A. Fischer (p)
4	NN_1	1000 bis 1200	0,3 als $CuSO_4$	110	6 g NH_4NO_3 25 ccm KOH $\frac{1}{1}$ n	12—9	3,6	—	50 bis 60°	10	A. Fischer
5*)	NN_1	500 bis 550	0,3 als Sulfat	115	25 ccm NH_3 (0,91) 2,5 g NH_4NO_3	5,0	2,2	—	90°	15	Sieverts u. Wippelmann (s)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	Analytiker
1	0,2484	0,2488	+ 0,4	Exner
2	0,2484	0,2483	— 0,1	Exner
3*)	0,3178	0,3178	± 0	Fischer
5*)	0,3650	0,3650	± 0	Schleicher

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 3 und 5.

Nach den Angaben von J. H. Buckminster und E. F. Smith[1]) fällt aus der ammoniakalischen ammonsulfathaltenden Lösung bei Gegenwart von Kaliumchromat kein Kupfer aus.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1471 (1910).

5. *Cyankaliumlösung.*

Für einige Trennungen ist die Anwendung einer Kaliumcyanidlösung von Nutzen. Ein Nachteil derselben liegt in dem Angriff der Platinanode, insbesondere bei höherer Temperatur des Elektrolyten. Durch freies Alkali wird der Gewichtsverlust der Anode herabgesetzt. So beträgt derselbe nach Versuchen A. Fischers bei Zusatz von 1 g Kaliumhydroxyd zu 2,5 g Cyankalium im Maximum nur noch 0,3 mg pro Versuch. Anna Flanigen führt die Schnellbestimmung unter Zusatz von Ammoniak zum Cyankalium an Stelle von Kaliumhydroxyd aus. Bei nicht übermäßig lange fortgesetzter Elektrolyse wird in beiden Fällen das gelöste Platin nicht zu Metall reduziert. Das Ausgießen des Elektrolyten aus der Schale muß mit Rücksicht auf das große Lösungsvermögen des Cyankaliums für Kupfer sehr schnell erfolgen, falls man nicht vorzieht, ohne Stromunterbrechung auszuwaschen. Die Bedingungen für die Fällung finden sich in folgender Uebersicht (Tabelle 26).

Tabelle 26.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cu in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	S_3	600	0,25 als $CuSO_4$	125	soviel KCN als eben nötig zur Doppelsalzbildung	5—6	12—18	—	siedend	10—18	Exner (e)
2*)	S_1	600	0,30 als $CuSO_4$	125	2,5 g KCN + 1 g KOH	2,5 bis 3,5	4,3 bis 6,1	—	90°	25	A. Fischer (m)
3*)	S_1	800	0,30 als $CuSO_4$	125	2,5 g KCN + 1 g KOH	1,0	2,8 bis 3,0	—	60 bis 70°	102	A. Fischer (m)
4	S_3	600	0,20 als $CuSO_4$	125	1,5 g KCN + 10—15 NH_4OH 0,98/24°	7,0 bis 8,0	10	—	65°	10	Flanigen (h)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	Analytiker
1	0,2484	0,2478	— 0,6	Exner
2*)	0,2856	0,2857	+ 0,1	Steinschneider
3*)	0,2942	0,2941	— 0,1	Hensen
4	0,2030	0,2027	— 0,3	Flanigen

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 2 und 3 (nicht nachgeprüft, d. Verf.).

6. *Weinsaure und essigsaure Lösung.*

Die weinsaure Lösung ist von einiger Bedeutung für die Trennung des Kupfers von Wismut und liefert bei begrenztem Kathodenpotential einen tadellosen Kupferniederschlag. Die aus essigsaurer Lösung erhaltenen Niederschläge haben bei größerem Gehalt der Lösung an Alkaliacetat ein zu hohes Gewicht. Nitrate sind in beiden Elektrolyten ohne schädlichen Einfluß. Die von Sand ausgearbeiteten Bedingungen sind folgende (Tabelle 27): Nr. 1—3.

Von E. Schürmann und K. Arnold (t) ist 1908 eine salpeter-weinsaure Lösung zur Fällung, insbesondere Trennung Cu von Sb und Sn, mit Erfolg verwendet worden, was F. Foerster später bestätigen konnte. Die Trennung des Kupfers ist fast vollständig (s. S. 294), aber auch die Abscheidung von Cu aus seiner Lösung allein ist möglich.

Zur Bewegung des Elektrolyten wurde der Frarysche Apparat verwendet und zwar unter Kühlung durch Aufwickeln des Anoden-

Tabelle 27.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cu in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	NN	600 bis 800	0,3 als Metall	85	2–2,5 ccm HNO_3 (1,4) 5 g Na-Azetat	10	2,5	—	warm	6	Sand (o)
2	NN	600 bis 800	0,3 als Metall	85	2–2,5 ccm HNO_3 (1,4) 7 g NH_4 Azetat	10	2,8	—	warm	6	Sand (o)
3*)	NN	600 bis 800	0,3 als Metall	120	2,5 ccm HNO_3 (1,4) 10 g Na-Tartrat	3–0,2	—	0,45 bis 0,55	100°	10	Sand (o)
4	Netzkathoden Drahtanoden	5 Amp. Spulenstrom	0,4 als Nitrat	40	5 ccm 50%-Weinsäure, 5 ccm HNO_3 (1,4) nach 20 Min. 7 ccm 1% HNO_3	1,5	—	—	$< 40°$	35	Schürmann u. Arnold (t)
5	NN_1	800 bis 1000	0,4 als Nitrat	100	2,5 g Weinsäure, 5 ccm HNO_3 (1,4)	1,5	2,4	—	$< 40°$	35	—

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	Analytiker
1	0.2939	0.2938	— 0,1	Sand
2	0.2504	0,2506	+ 0,2	Sand
3*)	0,2941	0.2927	— 1,4	Sand
4*)	0.4146	0,4140	— 0,6	Aanensen
5*)	0.4691	0,4691	± 0	Schleicher
	0,4691	0,4695	+ 0,4	Schleicher

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 3, 4 und 5.

drahtes der Winklerschen Netzanordnung auf ein von Wasser durchflossenes Reagenzglas. Dies war nötig, da die Elektrolyse selbst, wie die Frarysche Spule, Wärme freisetzt, Wärmeausstrahlung nicht möglich ist und sich bei Temperaturen über 40° die lösende Wirkung des Elektrolyten geltend macht (Tabelle 27, Nr. 4).

Bei Anwendung des Doppelnetzes und motorischer Rührung kann die Kühlung fortfallen, da die Temperatursteigerung selten mehr als 10° beträgt[1]).

Bei den unter Nr. 5 Tabelle 27 angegebenen Bedingungen fallen die Werte leicht etwas zu hoch aus. Da die Niederschläge nach Farbe und Glanz hervorragend sind, ist ein Einschluß kolloidaler Stoffe nicht ausgeschlossen; auch lassen sie sich leicht und schnell wieder ablösen.

Sind Silberkathoden verwendet worden, so läßt sich das Kupfer nach H. J. S. Sand und W. M. Smalley[2]) durch Behandeln mit heißer verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd ablösen. E. Salkowsky[3]) wies jedoch nach, daß hierbei auch Silber in Lösung geht, was H. W. Doughty und B. Freeman[4]) bestätigen. Nach diesen Autoren greift aber auch die von Salkowsky empfohlene Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure das Silber an. Sie schlagen daher eine ammoniakalische Lösung von Ammoniumtrichloracetat oder eine ammoniakalische, wäßrig alkoholische Lösung von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff vor. Reinigt man die Elektrode mit $HCl—H_2O_2$, so muß gebildetes Chlorsilber mit Ammoniak abgelöst werden.

[1]) A. Schleicher, unveröffentlichte Versuche.
[2]) Chem. News **103**, 14 (1911).
[3]) Chem. Ztg. **40**, 448 (1916).
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 700 (1921).

Verkupferung von Platinelektroden.

Einige Metalle, insbesondere Zink und Zinn, haben die Eigenschaft, mit dem Platin schwerlösliche Legierungen zu bilden, die von der Elektrode nur unter Platinverlust durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat entfernt werden können. Zum Schutze des Platins verkupfert man in solchen Fällen die Platinelektroden. Man befolgt zweckmäßig die folgende Vorschrift unter Verwendung der von Classen[1]) für den gleichen Zweck benutzten sauren Ammoniumoxalatlösung des Kupfers.

Eine heiße Lösung von etwa 4 g Kupfersulfat in 200 ccm Wasser wird mit 20—30 g festem Ammoniumoxalat versetzt und eine heißgesättigte Lösung von Oxalsäure bis zur beginnenden Ausscheidung von Kupferoxalat hinzugegeben. Letzteres wird durch so wenig Ammoniak wie möglich wieder in Lösung gebracht.

Die Verkupferung geschieht aus dem 80—90° warmen, schwach bewegten Elektrolyten mit 1—2 Amp. Stromstärke innerhalb ½—1 Minute, je nach der gewünschten Stärke des Ueberzuges. Das erhaltene Metall zeichnet sich durch seinen Glanz und seine äußerst dichte Beschaffenheit aus. Mehrfach gebrauchte Lösungen ergeben bisweilen fleckige Niederschläge, lassen sich jedoch durch Zusatz von wenig Oxalsäure regenerieren, da hierdurch das störende Ammoniumkarbonat in Oxalat zurückverwandelt wird.

Silber.

Atomgewicht Ag = 107,88.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 1,1175 mg für Ag-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Ag^{\cdot}}$ = + 0,775 Volt[2]).
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H = 0,097 Volt.

Literatur.

(a) F. A. Gooch und H. E. Medway, Amer. Journ. Science Sill. [4] **15**, 320 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** I, 1372.
(b) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(c) A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904).
(d) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1527 (1905); Chem. Zentralbl. **1906** I, 593.
(e) Julia Langness, Dissertation, Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 459 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 93.
(f) H. J. S. Sand, Proc. Chem. Soc. London **22**, 43 (1906); Chem. Zentralbl. **1906** I, 1459; Journ. Chem. Soc. London **91**, 373 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** I, 1460.
(g) F. A. Gooch und J. P. Feiser, Amer. Journ. Science Sill. [4] **31**, 109 (1910); Zeitschr. f. anorg. Chem. **70**, 294 (1911).
(h) E. P. Schooch u. F. M. Crawford, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1682 (1916).
(i) O. Brunck, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 1993 (1911).
(k) W. D. Treadwell, op. cit. S. 79.
(l) F. Fischer und E. Stecher, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 809 (1912).

[1]) A. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse 1920. 6. Aufl., S. 179.
[2]) Nach J. M. Kolthoff ε_h = 0,7887 Volt bei 18° (Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. **119**, 202 (1921).

1. Salpetersaure Lösung.

Die Neigung des Silbers, aus salpetersaurer Lösung in losen Kristallen auszufallen, ist sehr groß, wie aus den Arbeiten mit dem Silbervoltameter bekannt ist. Außerdem entsteht an der Anode Silbersuperoxyd, wodurch kleine Mengen für das Resultat verloren gehen, während die Beschaffenheit des Silbers, soweit es sich nicht um zu große Mengen handelt, durch lebhafte Bewegung des Elektrolyten und Begrenzung des Kathodenpotentials erheblich verbessert wird. Größere Silbermengen will Sand auf eine zuvor mit Quecksilber überzogene Kathode niederschlagen, während Kollock und Smith Quecksilber selbst als Kathodenmaterial anwenden.

Es lassen sich aber nicht mehr als 0,35 g Ag auf 40—50 g Hg niederschlagen. P. Baumann[1]) gelang die Fällung von 0,5 g, doch bezeichnet er die Fällung an der Quecksilberkathode als unvorteilhaft. Der eigentliche elektrochemische Vorgang ist hier in der Hauptsache die Quecksilberabscheidung, da sich Silbernitrat mit metallischem Quecksilber unter Bildung von Quecksilber(I)nitrat umsetzt.

Mit Benutzung einer Platinkathode arbeitet man nach folgenden Bedingungen (Tabelle 28), wobei das Metall in lockeren, hellweißen Kristallen erhalten wird.

Tabelle 28.

a) Bedingungen.

Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ag in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
NN	800	0,5 als $AgNO_3$	85	1—2 ccm HNO_3 (1,4)	3,0 bis 0,2	—	< 0,10	siedend	nicht angegeben	Sand (f)
NN_1	800 bis 1000	0,5 als $AgNO_3$	85	1—3 ccm HNO_3 (1,4)	3,5 bis 0,2	1,5	< 0,10	siedend	15	A. Fischer**)
N u. zyl. Anode	800 bis 1000	0,3 als $AgNO_3$	100	1 ccm HNO_3 (1,4) u. 2—3 g NH_4NO_3	0,4[2]) bis 0,15	1,25	—	70°	10—15	Treadwell (k)

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 315 (1912).

[2]) Man schließt an eine frisch geladene Edisonzelle (ca. 1,37 V.) kurz; Meßinstrumente nicht erforderlich.

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Ag	gef. Ag	Diff. mg	Analytiker
2*)	0,5008	0,5012	+ 0,4	Hilbing
	0,5001	0,5005	+ 0,4	
	0,3252	0,3249	− 0,3	
3*)	—	—	− 0,1 − 0,2	Treadwell

Man trocknet bei 100° oder durch Hochhalten über eine Flamme.

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 2 und 3.

**) A. Fischer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

2. *Schwefelsaure Lösung.*

Auch aus schwefelsaurer Lösung läßt sich Silber langsam wie schnell fällen, und zwar bedient man sich mit Vorteil der von O. Brunck (k) vorgeschlagenen Edisonzelle, an welche man den Elektrolyt mit oder ohne Meßinstrumente schließt. Bewegt man den Elektrolyt, sei es nach F. Fischer und E. Stecher (l) durch Gase oder motorisch nach Treadwell (k), so kann man die Füllungsdauer wesentlich abkürzen. An Stelle der Edisonzelle kann auch ein Siemenssches Trockenelement mittlerer Größe treten (1,48 Volt).

Man verfährt wie folgt: Zumeist vorhandene überschüssige Salpetersäure verdampft man nach vorsichtigem Zusatz von 3—4 ccm konz. Schwefelsäure bis zum Auftreten der Dämpfe letzterer und elektrolysiert an Winklerschen Drahtnetzelektroden bei geringer Tourenzahl (600—800), einem Volumen von 100 ccm, bei 80° C mit etwa 1,2 Volt Spannung. Auf diese Weise kann man nach Treadwell (k) 0,3 g Ag in 6—8 Minuten bis auf nahezu 0,1 mg genau fällen.

A. Fischer hat ebenfalls Fällungen aus schwefelsaurer Lösung vorgenommen, die gute Resultate gezeitigt haben sollen[1]). Die Nachprüfung führte zu folgenden Zahlen:

Tabelle 29.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ag in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt	Temp.	Dauer Min.	Autor
1	NN_1	600	0.2 als $AgNO_3$	100	3 ccm H_2SO_4 konz.	0.2	1,2	80°	17—18	A. Fischer
2	NN_1	600	0,5 als $AgNO_3$	100	4 ccm H_2SO_4 konz.	0,8	1,2	80°	15—16	A. Fischer

[2]) Siehe A. Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 6. Aufl. S. 140.

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Ag	gef. Ag	Diff. mg	Analytiker
1	0,2285	0,2284	— 0,1	Schleicher
2	0,5714	0,2282 0,5711 0,5711	— 0,3 — 0,3 — 0,3	

Zu den gleichen Werten gelangt man auch, wenn man die an Silber gebundene Salpetersäure beläßt, da die angewandte Spannung von 1,2 Volt nicht ausreicht, um diese Säure, wie auch die Schwefelsäure zu zersetzen. Man beobachtet aber vor beendeter Abscheidung des Metalls ein rasches Ansteigen der Spannung auf 1,6 bis 1,8 Volt und damit verbunden eine Schwärzung des vorher weißen Niederschlages, die auf lockere Abscheidung der letzten Metallmengen zurückzuführen ist. Wäscht man nun unter Vermeiden von Abspritzen aus, so findet man gleichwohl kleine Silberkriställchen auf dem Boden der Gefäße und auf diesen Verlust sind obige Differenzen der Analysendaten zurückzuführen.

3. *Ammoniakalische Lösung.*

Nach Krutwig[1]) läßt sich Silber auch aus dem Ammoniakkomplex in Gegenwart überschüssigen Ammoniaks abscheiden. Bei ruhendem Elektrolyten ist diese Methode infolge der leichten Schwammbildung des Silbers nicht sehr zu empfehlen.

Bei lebhafter Elektrolytbewegung und Konstanthalten der Klemmenspannung zwischen 1,0 und 1,3 Volt erhält man jedoch nach Sand in 7—8 Minuten dichte, nicht abreibbare Niederschläge. Die Bedingungen sind in Tabelle 30 (S. 148) enthalten.

Günstige Fällungsbedingungen sind folgende: Elektroden NN_1, 800 Touren, 0,5 g Ag als $AgNO_3$ + 3 ccm HNO_3 (1,4) + 12 ccm NH_4OH (konz.), 0,8 Amp., 0,8 Volt, Volumen 100 ccm, 70° C, 11—12 Minuten. Nach 10 Minuten tritt ein Ansteigen der Spannung auf 1,6—1,8 Volt ein und zugleich eine Verdunklung des Niederschlages. Vielfach bemerkt man das Auftreten von Silbersuperoxyd an der Anode, das auch auf der Kathode haftet und beim Waschen im Spülalkohol als leichte Flocken von ihr gelöst wird. Gleichwohl sind die Resultate gut. Zur Vermeidung der Superoxydbildung wird ein Zusatz von 5 ccm Alkohol

---

[1]) J. Krutwig, Ber. d. chem. Ges. 15, 1267 (1882).

Tabelle 30.
a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ag in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	NN	800	0,5 als Metall	85	10 ccm HNO_3 (1,4) + 15 ccm NH_4OH konz.	3—0,2	1—1,3	—	siedend	8	Sand (f)
2	NN	800	0,5 als Metall	85	10 ccm HNO_3 (1,4) + 15 ccm NH_4OH konz.	5—0,2	1—1,3	—	siedend	7	Sand (f)
3	NN	800	0,5 als Metall	85	10 ccm HNO_3 (1,4) + 15 ccm NH_4OH konz.	4—0,2	1—1,3	—	siedend	7	Sand (f)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Ag	gef. Ag	Diff. mg	Analytiker
1	0,5371	0,5371	± 0	Sand
2	0,5371	0,5373	+ 0,2	
3	0,5354	0,5352	— 0,2	

empfohlen. Angewandte und gefundene Menge Silber in mehreren Versuchen 0,5714 g[1]).

Ein Verfahren zur Silberbestimmung auf bewegter Elektrode aus ammoniakalischer Lösung geben F. A. Gooch und J. P. Feiser (g) an. Als Kathode dient ein mit der Spitze nach unten gerichteter rotierender Gazekegel, als Anode ein Platinring. Man fällt das Silber als Oxalat mittels $(NH_4)_2C_2O_4$ und löst in einem kleinen Ueberschuß von Ammoniak. 0,2 bis 0,5 g Ag werden aus 100 ccm Lösung mit 1,5 bis 1 Amp. und 4—7 Volt ($N.D._{100}$ 3—2) in 25—30 Minuten bei 400—500 Touren gut und bis auf 0,1—0,4 mg genau abgeschieden. Man vermeide zu hohe Stromdichte, da sonst der Niederschlag beim Trocknen und nachträglichen Erhitzen bis zur beginnenden Rotglut stark schrumpft.

Liegt das Silber als Chlorid vor, so läßt es sich ebenfalls aus einem Bade obiger Zusammensetzung ausfällen. Hier lassen sich 0,3 g mit 4—7 Volt ($N.D._{100}$ 0,75—0,5) in 25—35 Minuten fast ebenso genau niederschlagen.

[1]) A. Schleicher, unveröffentlichte Versuche nach den Angaben von W. D. Treadwell (op. cit. S. 83).

E. P. Schoch und F. M. Crawford (h) setzen zu dem in NH_3 gelösten AgCl noch NH_4Cl und fällen bei gewöhnlicher Temperatur mit geringer Stromdichte (0,35 Amp.) 1,1 Volt, später 1,3 bis 1,4 Volt. Sie setzen nach 25—30 Minuten 3 g Oxalsäure und konz. Salzsäure hinzu und beenden nach weiteren 20 Minuten.

Der ammoniakalische Elektrolyt kommt für die Trennung des Silbers vom Antimon und Arsen in Frage.

4. *Kaliumcyanidlösung.*

Die Kaliumcyanidlösung liefert von allen für die Schnellbestimmung des Silbers vorgeschlagenen Elektrolyten das dichteste Metall, doch weniger genaue Werte, wahrscheinlich infolge anodischer Zersetzungsprodukte des Cyankaliums, welche offenbar die Abscheidung der letzten Metallmengen erschweren. So fanden Fischer und Boddaert bei der Schnellfällung des Silbers aus dieser Lösung bei Mengen von 0,5 g Metall ein Defizit von 0,5—1,3 mg. Auch Sand erhielt schwankende Werte. Tabelle 31 (S. 149) enthält einige Arbeitsbedingungen:

Tabelle 31.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ag in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	S_3	700	0,25—0,5 als $AgNO_3$	125	2 g KCN	2	5	—	heiß	7—10	Exner (b)
2*)	S_1	800	0,5 als $AgNO_3$	125	2 g KCN	2	4,5	—	95°	15	Fischer u. Boddaert (c)
3	T	600 bis 800	0,10—0,20 als $AgNO_3$	50	soviel KCN als zum Komplexsalz nötig + 3 ccm H_2SO_4 verd. + NH_4OH (alkalisch)	6—8 auf 100 cm²	—	—	kalt	10—15	Gooch u. Medway (a)
4	NN	600 bis 800	bis 0,5 als $AgNO_3$	85	siehe Bemerkung	8—5	3,5	—	90°	6	Sand (f)
5*)	NN	600 bis 800	bis 0,5 als $AgNO_3$	85	siehe Bemerkung	3 bis 0,2	—	1,15 bis 1,25	60°	9	Sand (f)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Ag	gef. Ag	Diff. mg	Analytiker
1	0,2495	0,2492	— 0,3	Exner
2*)	0,4597	0,4592	— 0,5	Fischer u. Boddaert
3	0,0968	0,0966	— 0,2	Gooch u.
	0,1898	0,1893	— 0,5	Medway
4	0,5889	0,5861	— 2,8	Sand
5*)	0,2694	0,2699	+ 0,5	Sand

Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 2 und 5.

Bemerkung: Der Elektrolyt in Versuch 4 (Tabelle 31) besteht aus einer Lösung metallischen Silbers in 3 ccm konzentrierter Salpetersäure. Der Ueberschuß ist mit Ammoniak neutralisiert, und 2,5 g Cyankalium werden schließlich zugesetzt. Versuch 5 ist bei beobachtetem Kathodenpotential ausgeführt. Als Elektrolyt diente eine Silbernitratlösung, dieselbe erhielt der Reihe nach einen Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salpetersäure, 3,3 g Natriumhydroxyd und 3 g Cyankalium, eine Zusammensetzung, die mit Rücksicht auf praktische Fälle gewählt wurde.

Nach W. D. Treadwell (l) löst man das neutrale Silbersalz in reinstem Cyankalium, fügt die 5—10fache Menge und 3 ccm 2n-KOH hinzu und elektrolysiert die Lösung mit rasch rotierender Elektrode. Auftretende Wasserstoffentwicklung kündet das Ende der Fällung an, die nach weiteren 4—5 Minuten quantitativ ist.

Beispiele: 1,4—0,7 Amp., 3,2—3,3 Volt, 40—50° C, 15 Minuten, 0,2158 g Ag angew., 0,2155 gef.
1,0—0,5 Amp., 2,5—3,2 Volt, 70—80° C, 15 Minuten 0,2158 g Ag angew., 0,2156 gef.

A. Classen[1]) verwendet auf 0,5 g Metall im ganzen 2 g KCN, verdünnt auf 100—120 ccm und elektrolysiert in der Schale mit rotierender Scheibe (800 Touren) bei $N.D._{100} = 0{,}2-0{,}5$ Amp., entsprechend 3,7—4,8 Volt und bei 20—30° C während 20 Minuten.

Das Ende der Fällung erkennt man an einer Probe des Elektrolyten nach Ansäuern mit HNO_3, Verkochen der Blausäure und Versetzen mit NH_4OH und $(NH_4)_2S$.

Unlösliche Silberverbindungen (Chlorid, Bromid, Jodid, Oxalat) werden ebenfalls aus ihrer cyankalischen Lösung gefällt.

[1]) „Quant Analyse durch Elektrolyse", 6. Aufl. 1920, S. 141.

5. *Essigsaure Lösung.*

Sand schlägt noch vor, Silber aus essigsaurer Lösung schnellelektrolytisch niederzuschlagen. Das Metall steht in seiner Beschaffenheit zwischen dem aus Salpetersäure und dem aus ammoniakalischer Lösung erhältlichen und läßt sich nicht abreiben. Folgende Bedingungen sind bei der Elektrolyse einzuhalten:

Tabelle 32.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Touren-zahl	angew. Ag in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmen-spannung	Volt: Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
1	NN	800	0,5 als Metall	85	5 ccm HNO_3 (1,4), 25 ccm NH_4-Acetat	3,5 bis 0,2 bzw. 5,0 bis 0,2	1—1,3 bzw. 1,1 bis 1,2	—	siedend	8 bzw. 6	Sand (f)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Ag	gef Ag	Diff. mg	Analytiker
1	0,5373	0,5365	− 0,8	Sand
	0,5363	0,5361	− 0,2	
	0,5397	0,5399	+ 0,2	

Die Fällung erfolgt auch hier wieder zweckmäßig an der kurz geschlossenen Edisonzelle, wofür W. D. Treadwell[1]) folgende Zahlen angibt: 0,2158 g Ag als Nitrat + 3 ccm HNO_3 konz. + 8 g Ammonacetat, 70—80° C, 1,1—1,25 Volt, 0,8—0,25 Amp., 6 Minuten, 0,2158 g Ag gefällt.

Versilberung von Platinelektroden.

Zur Versilberung von Platinelektroden dient, wie in der Galvanostegie, das Kaliumcyanidbad. Man kann aus diesem auf 100 cm² Elektrodenfläche mehrere Gramm Silber bei schwacher Elektrolytbewegung als dichtes, weißes Metall niederschlagen. Am besten fällt man Silber aus der Nitratlösung zunächst als Chlorsilber und löst dieses in Cyankalium auf. Aus dem erhaltenen Elektrolyten erhält man mit 0,2—0,3 Amp. einen dünnen, für die meisten Zwecke ausreichenden Silberbeschlag in wenigen Minuten. Eine schwache Elektrolytbewegung ist günstig. Zur Herstellung dicker Ueberzüge, wie sie zur Halogenbe-

[1]) Op. cit. S. 82.

stimmung (siehe S. 266 ff.) erforderlich sind, elektrolysiert man die Lösung des Doppelsalzes mit einer Stromstärke von 1—2 Amp. pro Quadratdezimeter bei 5 Volt Spannung und ersetzt das verbrauchte Silber von Zeit zu Zeit durch Hinzubringen einer konzentrierten Lösung des Cyaniddoppelsalzes. In einer Stunde erzielt man so mehrere Gramm Metall.

Quecksilber.

Atomgewicht Hg = 200,6.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 2,079 für $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Hg^{\cdot\cdot}}$ = + 0,835 Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H = 0,570 Volt.

Literatur.

(a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(b) A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904).
(c) R. O. Smith, Dissertation. Philadelphia 1905; Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1270 (1905); Chem. Zentralbl. **1905** II, 1740.
(d) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1527 (1905); Chem. Zentralbl. **1906** I, 593.
(e) G. Kroupa, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen **54**, 26 (1906).
(f) A. Fischer, Chem. Ztg. **31**, 25 (1907).
(g) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London **91**, 373 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** I, 1460.
(h) W. Boettger, Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 445 (1920).
(i) A. de Meeus, Bull. Soc. Chim. Belgique **31**, 302 (1922).
(k) M. S. Losanitsch, Monatshefte f. Chem. **35**, 307 (1914).
(l) A. Costantino, Giorn. Farm. Chim. **67**, 7 (1918).
(m) A. Langhans, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen **17**, 141, 150, 159 (1922).
(n) H. Alders und A. Stähler, Ber. deutsch chem. Ges. **42**, 2685 (1909).
(o) P. Baumann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 315 (1912).

Die Abscheidung des Quecksilbers gelingt aus allen Arten von Lösungen aus sauren, ammoniakalischen und starken Komplexsalzlösungen auf die mattierte Schale oder Drahtnetzelektrode, da infolge des flüssigen Aggregatzustandes des Metalls Einflüsse des Lösungsmittels auf die Struktur des Metalls nicht in Frage kommen. Wohl zeigt sich ein Unterschied in der Größe der gebildeten Quecksilberkügelchen. So fällt das Metall aus Cyankalium, Schwefelnatrium und Ammoniak in Form außerordentlich feiner Tröpfchen, aus salpetersaurer Lösung hingegen bei höherer Spannung als glänzender Spiegel, bei niederer in Form großer und lockerer Tropfen.

Schwierigkeiten bereitet das Trocknen des Quecksilbers vor der Wägung. Ein Trocknen bei Temperaturen über Zimmerwärme

ist naturgemäß infolge des Dampfdruckes des Quecksilbers ausgeschlossen, ebenso ein zu starkes Evakuieren des Exsikkators. Es empfiehlt sich daher, das vom Wasser durch Abtropfen möglichst befreite Metall mit absolutem Alkohol und dann mit absolutem Aether zu waschen, welche Waschflüssigkeiten man zweckmäßig in einer Porzellanschale sammelt, um sich zu überzeugen, daß kein Quecksilber mitgerissen wurde. Den Aether entfernt man durch Erwärmen mit der Hand und leichtes Blasen oder Fächeln und setzt schließlich das Metall 20 Minuten in einen Chlorcalciumexsikkator, welcher ein Schälchen mit Quecksilber enthält.

R. O. Smith erzielt so nach 24stündigem Trocknen dieselben Werte wie nach 20 Minuten, was für die Methode spricht. Sand, welcher mit Drahtnetzkathoden arbeitet, erhält auf diese Weise keine konstanten Werte und bringt den Niederschlag in eine Glasröhre, indem er durch Chlorcalcium getrocknete und mit Quecksilberdampf gesättigte Luft über den Niederschlag streichen läßt.

W. Boettger (h) empfiehlt mit gereinigtem Alkohol und gereinigtem Aether zu baden, nicht abzuspritzen, dann 10—15 Minuten an der Luft zu belassen bis der Aether verdunstet ist. Ein Abschwimmen von Metall wird dabei nur selten beobachtet, die Verluste sind sehr klein und nahe konstant. Man vermeide Elektroden, die bereits einen Quecksilberüberzug haben.

Ein weiterer Mißstand bei der Quecksilberbestimmung ist das Legieren des Metalles mit dem Platin. Es hinterbleibt nach dem Lösen desselben ein dunkler Anflug einer Quecksilberplatinlegierung, der entweder nach R. O. Smith mit rundem Seesand oder aber durch längeres Schmelzen mit Kaliumbisulfat entfernt wird. In vielen Fällen genügt ein einfaches Ausglühen der Elektrode (siehe S. 102). Der Gewichtsverlust der Kathode beläuft sich nach R. O. Smith auf 1,5—2,5 mg pro Versuch. Die Gewichtsabnahme eines Platinnetzes beträgt nach Sand sogar 3 mg nach jedesmaliger Fällung.

Zum Schutze des Platins empfiehlt sich die Anwendung versilberter Kathoden, soweit die verwandten Bäder Silber nicht angreifen. Man vermeide zu kleine Silbermengen; 0,2—0,3 g Ag genügen [W. Boettger (h)]. F. Foerster verwendet Kupfer- oder Messingdrahtnetze, A. de Meeus (i) empfiehlt Goldkathoden, weil man sie im Gegensatz zur Platinkathode mit Alkohol und Aether ohne Quecksilberverluste trocknen könne. Er erhält sowohl aus salpeter- wie aus schwefelsaurer Lösung gute Resultate.

1. Salpetersaure Lösung.

Die Bedingungen für die Schnellfällung des Quecksilbers aus der salpetersauren Lösung sind von Exner, Fischer und Boddaert, sowie R. O. Smith ermittelt bzw. nachgeprüft worden und in Tabelle 33 wiedergegeben.

Aus den Versuchen von Fischer und Boddaert geht hervor, daß bei Gegenwart von Chloriden die Temperatur des Bades 45° nicht übersteigen darf, da sonst Verluste durch Verflüchtigung von Quecksilberchlorid eintreten. Es ist ferner zur Vermeidung von Metallverlusten selbst darauf zu achten, daß das gefällte Quecksilber mit Flüssigkeit bedeckt bleibt, weshalb erforderlichenfalls von Zeit zu Zeit Wasser hinzuzugeben ist. Die Methode eignet sich auch zur Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen.

Kollock und Smith schlagen vor, das Metall auf eine gewogene Quecksilberkathode aus dieser Lösung abzuscheiden.

H. Alders und A. Stähler (n) führen diese Bestimmung auch an der von ihnen gewählten Form der Quecksilberzelle aus (siehe S. 100). Das sorgfältig mit Wasser, absolutem Alkohol und reinstem absoluten Aether gewaschene, bzw. getrocknete Quecksilber wird in das Kölbchen gebracht, die zu untersuchende Chlorid- oder Nitratlösung eingefüllt, die Anode eingesenkt, ein abgesprengter Trichter auf den Hals des Kölbchens gesetzt, vorsichtig angewärmt und soviel Salpetersäure zugegeben, daß bei Anstellen des Stromes und des Rührers bei 5—6 Volt ein Strom von 3—4 Amp. durch das Bad fließt. Zeigt eine nach 10 Minuten herausgenommene Probe mit Ammonsulfid kein Quecksilber mehr an, so wird die Elektrolyse noch weitere 5 Minuten fortgesetzt. Dann wird bei Stromdurchgang mit heißem Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet. Vor dem Wägen beläßt man 1/4—1/2 Stunde im Vakuumexsikkator, nachdem man die Hauptmenge des Aethers durch einen kurzen Luftstrom fortgesaugt hat.

Auch P. Baumann (o) macht Angaben über die Quecksilberabscheidung in der Quecksilberzelle (siehe S. 99). Danach lassen sich etwa 0,24 g Hg, welche als Quecksilber(I)nitrat vorliegen, aus 20 ccm Volumen je nach dem Gehalt an freier Salpetersäure in 65—100 Minuten abscheiden. Ein Zusatz von mehr als 3 ccm HNO_3 (1,4) verzögert die Fällung jedoch zu sehr. Die Zersetzungsspannung ist hier bei Zimmertemperatur weniger als 1 Volt, so daß man zweckmäßig mit 1,2 bis 1,4 Volt arbeitet.

Tabelle 33.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Hg in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_3	600 bis 800	0,3—0,6 als $HgNO_3$	125	1 ccm HNO_3 (1,4)	4,0	11—12	—	heiß	7—15	Exner (a)
2*)	S_1	800	0,25 als $HgNO_3$	125	1 ccm HNO_3 (1,4)	4,0	7—5	—	35 bis 45°	25	Fischer u. Boddaert (b)
3	S_3	800	0,25 als $HgNO_3$	115	1 ccm HNO_3 (1,17)	7,3 bis 6,9	8,4 bis 6,7	—	heiß	8	R. O. Smith (c)
4	S_3	800	0,5 als $HgNO_3$	115	1 ccm HNO_3 (1,17)	7,2 bis 7,0	7,0 bis 6,6	—	heiß	10	R. O. Smith (c)
5	NN	800	0,6 als Metall	85	1,5 ccm freie HNO_3	9,0	2,6 bis 3,7	—	warm	5	Sand (g)
6	NN_1	800	—	—	Zersetzen von Knallquecksilber mit 2,5—3,5 ccm HNO_3 (1,40)	4,2	3,6 bis 4,0	—	35 bis 45°	25	M. S. Losanitsch (k)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Hg	gef. Hg	Diff. mg	Analytiker
1	0,2920	0,2919	— 0,1	Exner
	0,5840	0,5837	— 0,3	
2*)	0,2303	0,2307	+ 0,4	Fischer u. Boddaert Toussaint[1])
	0,2581	0,2579	— 0,2	
	0,5830	0,5833	+ 0,3	Sand
	0,5830	0,5831	+ 0,1	

Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 2.

Liegt das Quecksilbersalz in Form zweiwertiger Metallionen vor, so ist die Rotation der Anode auf 100—150 Touren und die Metallmenge auf 0,1 g pro 10 ccm zu beschränken, damit eine anodische Rückoxydation von einwertigem Quecksilber vermieden wird. Die Dauer der Fällung ist nun auch eine längere.

W. D. Treadwell (op. cit. S. 89) fällt an einer Blei- oder zwei Edisonzellen (2,4 Volt) auf Winklersche Elektroden bei 600 bis 800 Touren aus 150 ccm Vol. 0,3 g Hg, in der Lösung als Nitrat,

[1]) Versuche des Verfassers mit L. Toussaint.

und bei 1,5—6 ccm HNO_3 in 20 Minuten bei 20—30° ohne Meßinstrumente (3—0,3 Amp.) und die gleiche Menge, in der Lösung als Chlorid, bei 3 ccm konz. H_2SO_4 in 30 Minuten bei 20—40° in der gleichen Weise. Die Fehler dürfen nicht über 0,2 mg betragen.

Das Ende der Reduktion erkennt man am Ausbleiben des Sulfidniederschlages in ammoniakalischer Lösung. Es wird unter Stromdurchgang gewaschen.

2. *Schwefelsaure Lösung.*

Die Abscheidung des Quecksilbers aus der schwefelsauren Lösung des Quecksilber(II)sulfates gelingt nach den folgenden von A. Fischer in Gemeinschaft mit Th. Fußgänger ermittelten Bedingungen.

Tabelle 34.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Hg in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1*)	S_1	800	0,3 als $HgSO_4$	120	12 ccm H_2SO_4 konz.	4,4 bis 4,2	9,2 bis 9,6	—	30 bis 40°	20	A. Fischer (f)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Hg	gef. Hg	Diff. mg	Analytiker
1*)	0,2920	0,2919	− 0,1	Fußgänger

*) Empfehlenswertes Verfahren.

Quecksilber in Quecksilbersalicylat bestimmt A. Costantino (l) durch Lösen von 0,25 g in 2 ccm konz. H_2SO_4, Erwärmen während 6 Minuten auf dem Dampfbad, Verdünnen mit H_2O auf 160 ccm und Elektrolysieren während 14 Minuten in der Schale mit rotierender Anode mit 6 Amp. und 5 Volt. Die weitere Behandlung ist die übliche.

Verwendet man statt des Zusatzes von 1 ccm HNO_3 die gleiche Menge konzentrierter H_2SO_4 nach 2) in Tabelle 33, so erhält man ebenfalls brauchbare Werte. Die Gasentwicklung und Temperatursteigerung sind geringer. Ausgehend von einer Lösung mehrfach durch Destillation gereinigten Quecksilbers in der gerade nötigen Menge konz. Salpetersäure wird nach Zusatz von 1 ccm konz. H_2SO_4 mit 4 Amp. in der Schale elektrolysiert. Die übrigen Fällungsbe-

bedingungen entsprechen den Angaben Nr. 2 in Tabelle 33. Es wurden 0,25 g Metall bei 30—40° in 25 Minuten mit einer Differenz von — 0,3 mg gefällt. Die Schale war mit 0,2 g Ag versilbert[1]).

3. Schwefelnatriumlösung.

Quecksilber läßt sich nach E. F. Smith[2]) aus einer Lösung des Sulfides in Schwefelalkali bei Gegenwart freien Alkalis elektrolytisch abscheiden, und zwar lassen sich in 5 Stunden 0,2 g bei 70° reduzieren. Die Bedingungen der Schnellfällung aus dieser Lösung sind von R. O. Smith aufgefunden worden. Die Reduktion dauert 15 bis 25 Minuten.

Die Methode (siehe Tabelle 35) eignet sich nach R. O. Smith zur schnellen Bestimmung des Quecksilbers in Zinnober.

Tabelle 35.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Hg in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	S_3	600 bis 800	0,25 als HgS	115	16 ccm Na_2S (1,17)	6,0	7,0 bis 6,6	—	heiß	15—20	R. O. Smith (c)
2	S_3	600 bis 800	0,3 als HgS	115	16 ccm Na_2S (1,17)	6,0	4,8 bis 5,0	—	80°	20	A. Fischer*)
3	N[3])	900	0,3 als HgS	—	7—10 g Na_2S krist., 5 g Na_2SO_3, krist.	3,5 bis 0,3	2,4 bis 2,5[4])	—	30 bis 40°	15—20	W. D. Treadwell[5])

b) Analysendaten.

Nr.	angew. HgS	gef. Hg	Prozente Hg	Abnahme der Kathode mg	Abnahme der Anode mg	Analytiker
	0,3146	0,2687	85,41	1.0		Hilbing
	0.3038	0,2593	85,35	1.0	0.2	

*) A. Fischer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

A. Schleicher und L. Toussaint, unveröffentlichte Versuche.
E. F. Smith, Elektrochemical Analysis, 6. Edit. p. 101.
Ohne den Glaskörper.
Zwei Edisonzellen durch das Bad kurz geschlossen.
Op. cit. S. 93.

Nr. 2 (Tabelle 35) enthält die von A. Fischer nach dieser Methode gefundenen Werte. Zu beachten ist, daß man den Niederschlag ohne Stromunterbrechung so lange auswäscht, bis der Ausschlag des Amperemeters auf 0 heruntergeht. Nach den Erfahrungen des Verfassers erhält man stark schwankende Werte[1]).

4. *Ammoniaklösung.*

Die Bedingungen für die Schnellfällung des Quecksilbers aus ammoniakalischer Lösung sind von Sand ermittelt worden und folgen nachstehend (Tabelle 36):

Tabelle 36.

a) Bedingungen.

Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Hg in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
NN	600 bis 800	0,45 als $Hg(NO_3)_2$	85	10 ccm HNO_3 (1,4) 20 ccm NH_4OH konz.	3—0,2	—	0,40 bis 0,50	nahe zum Sieden	6	Sand
S_1	600 bis 800	0,3 als Quecksilber(II)-salz	100	10 ccm HNO_3 (1,4) 20 ccm NH_4OH konz.	1,3 bis 0,1	2,4[2])	—	30 bis 40°	15—20	W. D. Treadwell[3])

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Hg	gef. Hg	Diff. mg	Analytiker
1	0,4665	0,4672	+ 0,7	Sand
2	—	—	+ 0,2	W. D. Treadwell

Aus der *Kaliumcyanidlösung* läßt sich das Quecksilber ebenfalls zu Metall reduzieren. Die Resultate sind jedoch nach F. Glaser[4]) infolge der Löslichkeit der Platinkathode bei Gegenwart von Quecksilber in diesem Elektrolyten zu niedrig und außerordentlich unsicher, weshalb diese Methode nur erwähnt sei.

Bisher unveröffentlicht.
Zwei Edisonzellen durch das Bad kurz geschlossen.
Op. cit. S. 92.
F. Glaser, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 1982 (1902).

Nach A. Langhans (m) eignen sich zur elektrolytischen Zersetzung von Knallquecksilber Lösungen desselben in KCN, NH_3 und Pyridin.

Gold.

Atomgewicht Au = 197,2.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,0681 mg für $Au^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Au^{\cdot\cdot\cdot}}$ = + 1,001 Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H = 0,0165 Volt.

Literatur.

(a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.

(b) H. E. Medway, Amer. Journ. Science Sill. [4] **18**, 56, 180 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 809, 1019; Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 110, 114 (1904).

(c) J. R. Withrow, Dissertation. Philadelphia 1905; Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1350 (1906); Chem. Zentralbl. **1906** II, 1780.

(d) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1527 (1905); Chem. Zentralbl. **1906** I, 593.

(e) W. D. Treadwell, „Elektroanalyt. Methoden", Berlin 1915, S. 94 und Helv. chim. acta **4**, 364 (1921).

1. *Cyankaliumlösung.*

Nach Exner und Withrow gelingt es, das Gold aus dem Kaliumcyaniddoppelsalz mit einer Stromstärke von 5 Amp. in 10 Minuten quantitativ in Form eines glänzenden dichten Ueberzuges abzuscheiden. Die Platiniridiumanode erleidet nach A. Fischers Erfahrungen bei dieser Elektrolyse einen Gewichtsverlust von nur 0,2 bis 0,3 mg, deren Abscheidung mit dem Golde gemeinsam nicht zu befürchten ist. Elektrolysiert man mit geringer Stromstärke, so dauert nach mit Reinartz [1]) gemeinsam angestellten Versuchen die vollständige Reduktion 30 Minuten. Das Ende wird daran erkannt, daß neu benetzte Teile der Elektroden nicht beschlagen werden, oder aber man setzt die Analyse nach einer ersten Unterbrechung noch etwa 1/2 Stunde fort. Der unter diesen Verhältnissen erhaltene Niederschlag ist von tadelloser Beschaffenheit. Das Metall muß unbedingt ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden. Die Fällungsbedingungen sind folgende. (Tabelle 37.)

W. D. Treadwell (op. cit.) fällt an zwei durch das Bad kurz geschlossenen Edisonzellen (2,5—2,6 Volt) auf das rotierende Wink-

[1]) A. Fischer und K. Reinartz, bisher nicht veröffentliche Versuche

Tabelle 37.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Touren-zahl	angew. Au in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmen-spannung	Volt Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
1	S_3	800	0,15 als $AuCl_3$	80	1.5 g KCN	5,0	11,0 bis 10,5	—	bis z. beginn. Sieden	6—10	Withrow (c)
2	S_3	500	0,05—0,15 als $AuCl_3$	125	1—2 g KCN	5,0	11	—	wie vor	7—10	Exner (a)
3*)	S_1	800	0,10—0,15 als $AuCl_3$	100	1—2 g KCN	5,0	8—10	—	wie vor	10	A. Fischer**)
4*)	S_1	800 bis 1000	0,10 als $AuCl_3$	120	1—2 g KCN	0,5	4,5 bis 5,0	—	40 bis 50°	30	A. Fischer**)
5	T	650 bis 700	0,05—0,10 als $AuCl_3$	25	KCN im Ueberschuß + 30 Tropfen konz. NH_4OH	0,5 bis 1.0 bzw. 1,8 bis 3,3 auf 100 cm²	—	—	gew. Temp.	25—30	Medway (b)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Au	gef. Au	Diff. mg	Analytiker
1	0,1377	0,1377	± 0	Withrow
	0,1377	0,1372	— 0,5	
	0,1377	0,1378	+ 0,1	
2	0.1450	0,1447	— 0.3	Exner
	0,0725	0,0725	± 0	
3*)	0 0887	0,0887	± 0	Reinartz
	0,0887	0 0885	— 0,2	
4*)	0,0887	0.0890	+ 0,3	Reinartz
	0,0887	0,0887	± 0	
5	0.0598	0,0598	± 0	Medway
	0,0598	0,05975	— 0,05	

Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 3 u. 4.

**) A. Fischer u. Reinartz, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

lersche Netz (500 Touren) und im übrigen unter den Verhältnissen von Nr. 4 der Tabelle 37. Fehler nicht über 0,1 mg.

K. Fuchs[1]) hat im Preglschen Mikroelektrolysenapparat[2]) mit günstigen Resultaten Gold bestimmt und zwar aus cyankalischem Bad. Aus salzsaurer Lösung stört bei höheren Stromdichten (2 bis 3 Volt und 3—5 Amp.) die Chlorentwicklung, weshalb die Anode mit Toluol überschichtet wurde. Das Gold fällt aber auch leicht schwammig aus.

Aus der cyankalischen nahe zum Sieden erhitzten Lösung fällt man 5 mg Au in 15 Minuten mit 3—3,5 Volt und 3 Amp. Die Fällungsdauer kann durch höhere Spannung und Stromstärke gekürzt werden. Die hohe Temperatur begünstigt bei gelegentlichem Aufkochen die Durchmischung des Elektrolyten.

Bezüglich der Einzelheiten muß auf Pregls Buch verwiesen werden.

Eine gewisse Schwierigkeit bei der Goldbestimmung bereitet die nachherige Reinigung der Platinschale. Withrow schlägt vor, das Metall nach Smith in Cyankaliumlösung anodisch zu lösen und in lockerer Form auf einen Platindraht niederzuschlagen, von dem es sich durch weitere Behandlung mit Cyankalium in einem Glasgefäß leicht ablösen läßt. Perkin und Preble[3]) lösen mit einer Lösung von 2—3 g KCN und 5—10 ccm H_2O_2 (4%ig). Bequemer läßt sich das Gold ohne jeden Platinverlust von der Schale in wenigen Minuten durch anodisch entwickeltes Chlor ablösen. Man benutzt als Elektrolyt kalte Salzsäure, die man zuvor durch Elektrolyse etwas mit Chlor angereichert hat.

Nach der ersten Methode dauert das Reinigen der Schale 30 bis 60 Minuten, während sich nach Fischers Erfahrungen die Reinigung nach der letzten in 15 Minuten bewerkstelligen läßt. Der Gewichtsverlust der Platinschale nach der Smithschen Methode beträgt etwa 0,8 mg pro Bestimmung, nach der letzten Methode etwa 0,5 mg[4]). Das Gold läßt sich aus der Cyankaliumlösung nach Zerstören des Cyankaliums durch Kochen mit Salzsäure durch Schwefeldioxyd oder Oxalsäure ausfällen und wiedergewinnen[5]).

---

[1]) Mikrochem. **1**, 86 (1923).

[2]) Die quant. organ. Mikroanalyse, 2. Aufl. 1923, Springer, Berlin.

[3]) Elektrochemist and Metallurgist **3**, 490 (1904).

[4]) Alle oberhalb 60° hergestellten oder nachträglich erhitzten Goldbeschläge lassen sich nur unter Platinverlust ablösen, gleichgültig welche Methode dazu benutzt wird.

[5]) Ueber den Ersatz von Platinkathoden für die Elektroanalyse des Goldes siehe J. Guzman (Chem. Zentralbl. **1919** [4], 810).

2. Salzsaure Lösung.

Nach W. D. Treadwell (e) eignen sich salzsaure Lösungen besonders in Gegenwart anderer Metalle. Zur Lösung der Chloride, welche möglichst wenig freie Säure enthalten soll, fügt man 1 bis 2 g Ammonacetat gelöst in etwas Wasser. Man fällt auf mäßig rotierende Netzkathode oder bewegt den Elektrolyt durch Einleiten von Kohlensäure oder Stickstoff, wobei Spuren von Chlorgas tunlichst fortgeführt werden. Platinspirale als Anode. Man beginnt die Elektrolyse in der Kälte mit 1—1,3 Volt entsprechend 0,1—0,15 Amp. und erwärmt allmählich auf 50—60°. Fällungsdauer 20 Minuten für 0,003—0,03 g, bei rotierender Elektrode 10 Minuten für 0,03 g Gold.

3. Schwefelnatriumlösung.

Nach Miller[1]) lassen sich 0,12 g Gold in zwei Stunden aus Schwefelnatriumlösung ohne Elektrolytbewegung quantitativ abscheiden. Withrow versuchte, diese Fällung schnellelektrolytisch vorzunehmen, jedoch ohne Erfolg, indem die erhaltenen Metallgewichte zu hoch ausfielen. In Gemeinschaft mit Reinartz angestellte Versuche bestätigten die Angaben Withrows und ergaben auf 0,1 g Gold Uebergewichte von etwa 2 mg, die durch Glühen des Goldes nicht zu beseitigen waren. In dem Metall lassen sich Natrium und Schwefel nachweisen, so daß man annehmen muß, daß das Natriumgold(III)-sulfid (Na_3AuS_3) partiell nur zu Natriumgold(I)sulfid (NaAuS) reduziert wird.

Kollock und Smith versuchten, das Gold aus einer Goldchloridlösung auf eine Quecksilberkathode unter Zusatz von Xylol oder Toluol zur Absorption des an der Anode entstehenden Chlors niederzuschlagen.

S. M. Cadwell und G. Leavell[2]) fällen Gold zur Trennung von Kupfer aus chloridhaltiger Phosphorsäurelösung mit begrenzter Spannung.

Palladium.

Atomgewicht Pd = 106,7.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek.- = 0,552 mg für $Pd^{\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Pd^{\cdot\cdot}} = + < 0{,}79$ Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung $\eta_H = 0{,}000$ Volt.

[1]) Sarah P. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1255 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 1762.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 11 (1919).

Literatur.

(a) R. Amberg, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 386, 853 (1904); Ann. Chem. **341**, 235 (1905); Dissertation. Aachen 1905.
(b) Julia Langness, Dissertation, Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 459 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 93.
(c) W. D. Treadwell, Helv. chim. acta **4**, 364 (1921).

1. Schwefelsaure Lösung.

Palladium läßt sich aus der schwefelsauren Lösung nach Amberg dicht und metallisch, in seinem Aussehen von Platin kaum unterscheidbar, erhalten. Während die Abscheidung von etwa 0,3 g Palladium ohne Bewegung des Elektrolyten 24 Stunden und darüber erfordert, läßt sich dasselbe in gleicher Menge bei Elektrolytbewegung innerhalb vier Stunden quantitativ ausfällen. Zur Erzielung eines dichten Metalles ist es nach Amberg nur erforderlich, das Entstehen von Wasserstoff an dem Palladium zu verhindern. Es dürfte sich demnach bei diesem Metall empfehlen, die Fällung unter Beobachtung des Kathodenpotentials vorzunehmen, wodurch es überdies möglich wäre, in jedem Augenblick das zulässige Maximum der Stromstärke ohne Gefahr einer Schwammbildung anzuwenden und die Fällung in noch kürzerer Zeit zu Ende zu führen. Nach Amberg hat man nur darauf zu achten, daß die zwischen den Elektroden herrschende Potentialdifferenz 1,25 Volt nicht überschreite. Ohne Elektrolytbewegung polarisiert sich die Platinanode infolge Bildung einer Palladiumoxydverbindung ungewöhnlich hoch. Es ist dies bei Flüssigkeitsbewegungen nicht der Fall. Hieraus folgt, daß die von Amberg gefundene Beschleunigung in der Abscheidung infolge Bewegens zum Teil auf die Verminderung des Anodenpotentials zurückzuführen ist. Die bei der Reduktion einzuhaltenden Bedingungen sind folgende. (Tabelle 38.)

Die unter den angegebenen Bedingungen ausgeführten Bestimmungen sind derart genau, daß Amberg dieselben zur Ermittlung des Atomgewichts des Palladiums benutzen konnte. Infolge des Chlorgehalts des Elektrolyten, der aus dem Palladosaminchlorid stammt, werden Platinanoden während der Elektrolyse um wägbare Mengen leichter, weshalb sich die Anwendung von polierten Anoden aus Platin mit einem Gehalt von 10% Iridium empfiehlt.

Man vermeide ein Ueberschreiten der Spannung über 1,15 Volt, da sonst Wasserstoffentwicklung eintritt und das Metall schwammig wird. Ist die Stromstärke auf 0,01—0,02 Amp. gefallen, so ist die

Tabelle 38.

Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Pd in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	S_1	600	0 5 als $Pd(NH_3Cl)_2$	120	30 Gewichtsprozente H_2SO_4	0,28 bis 0,05	0,75 bis 1,15	—	65°	300	Amberg (a)
2	S_1	700	0 3 als $Pd(NH_3Cl)_2$	120	30 Gewichtsprozente H_2SO_4	0,20 bis 0,05	0,75 bis 1,15	—	65°	240	Amberg (a)
3	S_1	1240	0,9 als $Pd(NH_3Cl)_2$	250	30 Gewichts prozente H_2SO_4	0,50 bis 0,05	0 75 bis 0.15	—	65°	210	Amberg (a)
4	S_1	1000 bis 1200	2,0 als $Pd(NH_3Cl)_2$	250	30 Gewichtsprozente H_2SO_4	0 40 bis 0,05	0,75 bis 1,15	—	68°	330	Amberg (a)

Reduktion praktisch beendet; man beläßt den Elektrolyt aber noch unter Strom, bis sich die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt hat. Das Ende der Reduktion erkennt man am Ausbleiben einer durch schweflige Säure nicht verschwindenden Bräunung von PdJ auf Zusatz von KJ zu einer Probe. Man unterbricht den Strom, gießt die Flüssigkeit aus, wäscht mit Wasser und Alkohol und trocknet bei etwa 110° im Trockenschrank.

Das Ablösen des Pd-Niederschlags erfolgt durch Behandeln mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Chlorkaliumlösung, die man auf 60—80° erwärmt und mit etwas fester Chromsäure versetzt hat.

2. *Ammoniakalische Lösung.*

Julia Langness reduziert 0,26—0,54 g Palladium aus ammoniakalischer Lösung in 3—5 Minuten unter Anwendung einer Platinschale als Kathode und einer dazu konzentrischen rotierenden Korbanode. Die Stromstärke beträgt 10—20 Amp., die Spannung 15 bis 17 Volt und das Volumen des Elektrolyten 60 ccm mit einem Gehalt an 20 ccm Ammoniak. Die Niederschläge sind nach ihrer Aussage „grau und schwammig, jedoch vollständig festhaftend". Obwohl die von Langness angeführten Resultate gut sind, kann bei der angegebenen Beschaffenheit des Metalls der Elektrolyt kaum empfohlen

werden. Nach Amberg soll die ammoniakalische Lösung selbst bei kleiner Stromstärke schwammiges Metall liefern.

3. *Salzsaure Lösung.*

Zur Bestimmung des Metallgehaltes einer Palladium(II)chloridlösung fällt W. D. Treadwell (c) auf ein Platinnetz gegenüber einer Spirale unter milder Gasrührung (2—6 Blasen Stickstoff pro Sekunde) 0,05 g Pd aus einem Elektrolyt, welcher 1—2 ccm HCl und 2—3 g Ammonacetat enthält bei 1,0—1,4 Volt mit 0,02—0,05 Amp. bei etwa 62° in 140—200 Minuten.

Rhodium.

Atomgewicht Rh = 102,9.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,355 mg für $Rh^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Rh^{\cdot\cdot\cdot}}$ nicht bekannt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung $\eta_H = 0,004$ Volt.

Literatur.

(a) Julia Langness, Dissertation. Philadelphia 1906; Journ Amer. Chem. Soc. **29**, 459 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 93.

Langness fällt Rhodium schnellelektrolytisch aus einer mit wenig Schwefelsäure versetzten Lösung von Natriumrhodiumchlorid. Eine Spirale dient als rotierende Anode unter folgenden Bedingungen (Tabelle 39):

Tabelle 39.

Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Rh in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	S_3	600	0,05 als Na_3RhCl_6	105	2,5 ccm H_2SO_4 (1 : 10)	8—9	7—8	—	heiß	7—10	Langness (a)

Analysendaten sind nicht angegeben. Die als Kathode dienende Platinschale war versilbert. Die Niederschläge sind nach Langness festhaftend und schwarz gefärbt. Das Metall scheint also schwammigen Charakter zu besitzen.

Platin.

Atomgewicht Pt = 195,2.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,505 mg für $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} = < + 0{,}86$ Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung $\eta_H = 0{,}0000$ Volt.

Literatur.

(a) Julia Langness, Dissertation. Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 459 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 93.
(b) W. D. Treadwell, Elektroanalyt. Meth. Berlin 1915 u. Helv. chim. acta **4**, 364 (1921).

Die Schnellfällung des Platins gelingt gleich der langsamen Reduktion in der schwefelsauren Lösung. Julia Langness benutzt dazu die rotierende Korbanode (siehe S. 95) und reduziert so ca. 0,2 g Platin in 5 Minuten. Die Schalenkathode ist versilbert. Das abgeschiedene Platin ist nach Langness grau gefärbt und vollständig festhaftend. Die Bedingungen finden sich in folgender Tabelle:

Tabelle 40.
Bedingungen.

Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Pt in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
						Klemmenspannung	Kathodenpotential			
S_4	600	0,2 als K_2PtCl_6	60	2,5 ccm H_2SO_4 (1:10)	17	10	—	bei gew. Temp. angef.	5	Langness (a)

Analysendaten sind nicht angegeben. Die Methode ist wegen der angewandten übermäßig hohen Stromstärke kaum zu empfehlen. Zweifellos lassen sich mit geringerer Stromdichte bei passenden Bedingungen gleichfalls brauchbare Beschleunigungen erzielen.

W. D. Treadwell (b) fällt an einer Edisonzelle, also mit 1,2 Volt auf rotierender Netzkathode in rasch bewegtem Elektrolyt 0,1 g Pt aus der platinchlorwasserstoffsauren Lösung, welche mit ca. 2 Volumprozent H_2SO_4 angesäuert und auf ca. 50—60° erhitzt ist, in 30 Minuten. Stromstärke 1,3—0,03 Amp. Nach Entfärben des Elektrolyten unterbricht man, wägt und stellt das Ende an der Gewichtskonstanz nach wiederholter Elektrolyse fest (10—15 Min.).

Derselbe Autor (l. c.) fällt 0,05 g Metall in der Schale und mit rotierender Scheibenanode (400—500 Touren) aus 100 ccm Lösung, welche 2 ccm HCl und 2 g Ammonium- oder Natriumacetat enthält bei 1,1—1,5 Volt, 0,09 Amp., 60° C in 90—105 Minuten. Entstehendes $(NH_4)_2PtCl_6$ löst sich im Laufe der Reduktion ohne eingeschlossen zu werden.

Das gefällte Platin läßt sich durch scharfes Glühen mit der Unterlage dauernd verbinden.

Benutzt man versilberte Elektroden, so tauche man sie nach dem Anschließen an die Batterie in den Elektrolyt.

Wismut.

Atomgewicht Bi = 209,0.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,72 mg für $Bi^{\cdots}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Bi^{\cdots}} = < + 0,39$ Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung $\eta_H = 0,388$.

Literatur.

(a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(b) A. Fischer u. Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904).
(c) Lily Kollock u. E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1527 (1905); Chem. Zentralbl. **1906** I. 593.
(d) H. J. S. Sand, Proc. Chem. Soc. London **22**, 43 (1906); Chem. Zentralbl. **1906** I, 1459.
(e) A. Fischer, Chem. Ztg. **31**, 25 (1907).
(f) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London **91**, 373 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** I, 1460.
(g) A. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 469 (1907).
(h) F. J. Metzger u. H. T. Beans, Journ. Amer. Chem. Soc. **30** I, 589 (1908).
(i) B. P. Richardson, Zeitschr. f. anorg. Chem. **84**, 277 (1914).
(k) E. P. Schoch u. D. J. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1660 (1916).
(l) K. Seel, Zeitschr. f. angew. Chem. **37**, 541 (1924).
(m) Anna J. Engelenburg, Zeitschr. f. anal. Chem. **62**, 257 (1923).

Das Wismut setzte der elektroanalytischen Bestimmung von jeher die größten Schwierigkeiten entgegen, da es wie kein anderes Metall dazu neigt, sich als loser Schwamm abzuscheiden. Die Ursache dieser Erscheinung ist S. 49 genau besprochen.

Ohne eine lebhafte Bewegung des Elektrolyten gelingt es überhaupt nicht, ohne Anwendung von Quecksilberkathoden oder gleichzeitige Abscheidung von Quecksilber einen schwammfreien Niederschlag zu erhalten. Aber auch bei Bewegen der Elektrolyten hat dies noch seine Schwierigkeiten. So konnte A. Fischer weder nach der

von Wimmenauer[1]) angegebenen, noch den von Exner (a) herrührenden Bedingungen zufriedenstellendes Metall erhalten.

Erst bei Kontrolle des Kathodenpotentials oder Begrenzung der Klemmenspannung gelingt es, ein dichtes und festhaftendes Metall quantitativ abzuscheiden. Als Elektrolyt dient entweder eine Lösung des Wismuts in Kaliumoxalat und Seignettesalz (Methode von Fischer) oder aber eine weinsaure Lösung des Metalls nach Sands Vorschlag. Neuerdings kommt auch eine salpetersaure, eine essigborsaure (h) und eine salzsaure (k) Lösung in Betracht. Die Theorie der Metallfällung unter Beobachtung des Kathodenpotentials und deren Ausführung ist S. 117 genau besprochen. An Stelle von Platin empfiehlt P. Poch (siehe S. 105) in wein-, schwefel- und essigsaurer Lösung Graphit oder passiviertes Eisen als Anode und versilbertes Kupfer als Kathode, in ammoniakalischer Lösung Eisenanode und Cu-Bi-Kathode.

1. Salpetersaure Lösung.

Das in der 20—25fachen Menge HNO_3 gelöste Wismutmetall oder -salz wird auf 100—120 ccm verdünnt und bis nahe zum Sieden erhitzt. Um eine rasche Abkühlung zu vermeiden, stellt man den Becher auf eine hölzerne Unterlage und elektrolysiert nach dem Vorschlag von O. Brunck[2]) an einer durch das Bad kurz geschlossenen Bleizelle mit rasch rotierender Netz- oder Zylinderkathode (800 bis 1000 Touren) und Netzanode. 0,2 g Bi lassen sich in 20—30 Minuten abscheiden. W. D. Treadwell[3]) fällt aus kalt angesetztem Elektrolyt an zwei ebenso geschalteten Edisonzellen und schlägt 0,2 g Bi in 10—15 Minuten nieder.

Sand fällt aus kalter salpetersaurer Lösung mit höherer Spannung und Stromstärke.

Die Fällung auf dem Doppelnetz bei lebhaft bewegtem Elektrolyten gelingt nach Versuchen des Verfassers niemals ohne gleichzeitige Abscheidung von BiO_2 an der Anode[4]). Es erscheint demnach als sehr zweckmäßig, ein Reduktionsmittel hinzuzufügen, so wie es Sand in Menge von 15 g Glukose bei der Trennung von Wismut—Blei verwendet.

K. Seel (l) hat gezeigt, daß man alsdann in der Tat zu guten

---

[1]) K. Wimmenauer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 3 (1901).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1871 (1902).
[3]) Op. cit. S. 121.
[4]) Schleicher, bisher unveröffentlichte Versuche.

Tabelle 41.

a) Bedingungen.

Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Bi in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
NN	800 bis 1000	0,3 als Metall	85	2,5 ccm HNO_3 (1,4)	3—2	2,4	—	kalt	8	Sand (f)
NN	800 bis 1000	0,3 als Metall	85	2,5 ccm HNO_3 (1,4)	3	2,1 bis 2,9	—	kalt	11	Sand (f)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Bi	gef. Bi	Diff. mg	Analytiker
1	0,3223	0,3207	— 1,6	Sand
2	0,3223	0,3215	— 0,8	Sand

Werten gelangt. Er fällt am Fischerschen Doppelnetz und unter Beobachtung des Kathodenpotentials, setzt jedoch seinem Elektrolyt nur 5 g Traubenzucker zu. Die 60—70° warme Nitratlösung des Metalles enthält in einem Volumen von 150—170 ccm noch 2,5 ccm freie Salpetersäure (1,4). Man beginnt die Elektrolyse mit einem Kathodenpotential von nicht über 0,5 Volt, indem man zweckmäßig zuerst den Kompensationsstromkreis schließt, so daß das Voltmeter obige Spannung anzeigt und nun erst durch Ausschalten von Widerstand im Analysenstromkreis die Elektrolyse einleitet. Hat die Stromstärke 0,2 Amp. erreicht, so beläßt man die Elektrolyse diesen oder noch schwächeren Strömen während weiterer 10—15 Minuten. Das Potential kann nun auf 0,35 Volt steigen. Die Stromstärke bewegt sich zwischen 2 und 0,2—0,1 Amp./qdm, die Spannung von 2,8—1,6 und 2 Volt. Gewaschen wird unter Strom durch Austauschen des Elektrolyten gegen Wasser.

Zur Erzielung eines dichten Niederschlags ist ein möglichst lebhaftes Rühren nötig; die Dauer der Fällung für 0,2 g Bi beträgt 20—25, für 0,3 g 25—30 Minuten[1]).

Die Auswagen an hellgrauem, schwach rötlichen, dichten und

[1]) Gemäß einer freundlichen Privatmitteilung von K. Seel.

festhaftendem Metall von 0,1—0,3 g zeigen ein Uebergewicht von etwa 0,1 %, was auf Einschlüsse von kolloiden Substanzen zurückzuführen ist. Bei größeren Einwagen — bis 0,6 g — ist dieses wesentlich höher. Das Ablösen des gefällten Wismuts erfolgt mit kalter Salpetersäure (1,2); verwendet man stärkere, so geht Platin mit in Lösung.

Auf der Quecksilberkathode hat P. Baumann (siehe S. 99) ebenfalls Wismut aus salpetersaurer Lösung abgeschieden. Bei Spannungen zwischen 1,6—1,7 Volt wird die Hauptmenge des Metalls gefällt, die letzten Reste bei über 1,7 Volt. Bei Zimmertemperatur beträgt bei 1,6 Volt die Anfangsstromstärke 0,07 Amp., bei 65° 0,4 bis 0,45 Amp.; es wird daher die Fällungsdauer bei der höheren Temperatur auf etwa ein Sechstel herabgesetzt. Sie beträgt für 0,2 g Bi etwa 75 Minuten. Der Elektrolyt enthält im Volumen von 35 ccm ca. 1 ccm HNO_3 (1,4). Auch hier zeigt das Wismut Superoxydbildung; dies löst sich von der Anode ab und schwimmt in schwarzen Flocken auf dem Quecksilber. Seine Reduktion gelang nur selten vollständig.

Auf die starre Quecksilberelektrode fällt H. Paweck (siehe S. 100) aus der mit 0,5 ccm HNO_3 versetzten Nitratlösung 0,2 g Wismut mit $ND_{100} = 6,6$ Amp. bei 4—6 Volt in ca. 25 Minuten bei 65—80°. Es ist vorteilhaft, mit einer niederen Stromdichte anzufangen und erst nach 3—4 Minuten auf den angegebenen Wert zu steigern. Das sich anfänglich besonders an rauher Anode abscheidende Superoxyd verschwindet nach 10 Minuten Stromdurchgang.

2. *Alkalioxalat-Tartratlösung.*

Der Elektrolyt wird hergestellt durch Auflösen des Wismutsalzes in einem Gemisch von Kaliumoxalat und Seignettesalz. Letzteres dient als Komplexbildner, während ersteres die Leitfähigkeit des Bades erhöht und demselben während der Reduktion eine schwach alkalische Reaktion gibt und durch seine leichte anodische Zersetzung eine Oxydation des Weinsäurerestes verhütet. Ammoniumsalze sind vor der Elektrolyse durch Kochen mit Alkalien zu zersetzen. Das Wismut selbst liegt am besten als Sulfat vor, Nitrat läßt sich auch verwenden, beeinträchtigt jedoch etwas die gute Beschaffenheit des Metalls.

Aus diesem Elektrolyten lassen sich 0,5—1 g Wismut kompakt, körnig, kristallinisch mit rosagrauer Farbe niederschlagen. Bei An-

wendung von 0,5 g und darunter besteht das Bad aus 10 g Kaliumoxalat und 5 g Seignettesalz, bei 0,5—1 g jedoch aus 25 g Kaliumoxalat und 10 g Seignettesalz. Die übrigen Bedingungen sind in folgender Tabelle enthalten:

Tabelle 42.

a) Bedingungen.

Nr.	Tourenzahl	angew. Bi in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
NN_1	1200	0,25 als Metall	65	10 g $K_2C_2O_4$ + 5 g KNa-Tartrat	0,8 bis 0,07	1,6 bis 1,2	0,80	75°	11—12	A. Fischer**)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Bi	gef. Bi	Diff. mg	Analytiker
1*)	0,2329	0,2329	± 0	Krayer
	0,1995	0.1995	± 0	
	0,2555	0,2556	+ 0,1	
	0,2227	0,2227	± 0	L. Toussaint

*) Sehr empfehlenswerte Methode.

**) A. Fischer u. Krayer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

Das Verfahren kann nach Versuchen des Verfassers sehr wohl empfohlen werden.[1])

Der Elektrolyt eignet sich unter den angegebenen Bedingungen zur Trennung des Wismuts von Kupfer, da letzteres nach Root[2]) erst bei einer Klemmenspannung von 1,65 Volt aus demselben abgeschieden wird. Nach Versuchen von A. Fischer kann das Kaliumoxalat auch durch Cyankalium ersetzt werden, wodurch die Abscheidung des Wismuts jedoch verzögert wird. Nach Sand läßt sich die Lösung auch dann zur Trennung des Wismuts von Kupfer benutzen[3]).

3. *Weinsaure Lösung.*

Die Bedingungen für die Bestimmung des Wismuts aus der weinsauren Lösung sind von Sand für die Elektroden NN ermittelt

[1]) A. Schleicher und L. Toussaint, unveröffentlichte Versuche.

[2]) Vgl. Tabelle 10, S. 58.

[3]) Vgl. S. 326.

worden und lassen sich nach den Versuchen des Verfassers ohne Abänderung auf die Netzelektroden NN_1 übertragen. Das Wismut kann als Nitrat vorliegen, überschüssige Salpetersäure wird durch Zusatz von Natriumtartrat gebunden. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 43 zusammengestellt:

Tabelle 43.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektr.	Tourenzahl	angew. Bi in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
	NN	800	0,2—0,3 als Metall	85	2 1/2 ccm HNO_3 (1,4) + 8 g Na-Tartrat	3—0,2	—	0,63 bis 0,90	60 bis 70°	9	Sand (f)
2*)	NN_1	800	0,2—0,3 als Metall	85	2 1/2 ccm HNO_3 (1,4) + 8 g Na-Tartrat	3—0,2	2,4 bis 1,9	0,65 bis 0,90	60 bis 70°	10—15	A. Fischer (g)
	NN	800	0,2 als Metall	85	2 1/2 ccm HNO_3 (1,4) + 8 g Na-Tartrat	3—0,2	—	0,63 bis 0,75	heiß	keine Zeit angegeben	Sand (f)
	NN	1000 bis 1200	0,3 als Metall		2 1/2 ccm HNO_3 (1,4) + 10 g NH_4-Acetat	3,5 bis 0,4	2,7	0,65 bis 0,80	lau	11	Sand (f)

b) Analysendaten.

Nr.		gef. Bi	Diff. mg	Analytiker
1	0,2184	0,2187	+ 0,3	Sand
	0,2999	0,2996	− 0,3	
	0,2369	0,2369	+ 0	
2*)	0,2207	0,2202	− 0,5	A. Fischer
	0,2245	0,2247	+ 0,2	
	0,2480	0,2477	− 0,3	Hilbing
3	0,2395	0,2389	− 0,6	Sand
4	0,3207	0,3199	+ 0,8	

*) Empfehlenswertes Verfahren: Nr. 2.

Kurz vor Unterbrechung des Versuchs neutralisiert man den Elektrolyten durch Ammoniak.

Nach Beendigung der Fällung nimmt man die Elektroden mit

Rührer aus dem Elektrolyten heraus, taucht dieselben in ein größeres Glas mit destilliertem Wasser ein und läßt den Rührer einige Zeit zum Auswaschen des Metalls rotieren. Das Herausnehmen und Auswaschen muß sehr schnell vor sich gehen, da sich das mit Elektrolyt umgebene Metall an der Luft äußerst schnell wieder löst. A. Fischer schlägt daher vor, kurz vor Unterbrechung Leuchtgas in den Elektrolyten zu blasen. Dasselbe sammelt sich darüber an, so daß das Metall an Stelle durch Luft durch eine Leuchtgasatmosphäre geführt wird. J. Peset [1]) empfiehlt, das Wismut mit einer bekannten Menge Cadmium zu überdecken. A. J. Engelenburg [2]) schlägt hierfür im Verfahren aus salzsaurer Lösung (siehe 5) Kupfer vor.

Wenn der Elektrolyt nicht zu einer weiteren Bestimmung dienen soll, empfiehlt es sich, das Metall ohne Stromunterbrechung auszuwaschen.

Bei der Nachprüfung der Fällungsbedingungen durch den Verfasser zeigten sich dieselben Differenzen zwischen Auswage und Einwage wie sie Tabelle 42 b Nr. 2 aufweist. Der Elektrolyt neigt zur Ausscheidung von kristallisiertem Tartrat in den Maschen des Netzes, welches nachträglich nur unter Metallverlust ausgewaschen werden kann. Man bemesse daher den Tartratzusatz aufs geringste, etwa 6 g [3]).

Auf Perkinanode und Winklersche Netzkathode schlägt B. P. Richardson (i) 0,16 g Wismut aus salpetersaurem Elektrolyt (1,20 ccm HNO_3 [1,4]) unter Zusatz von 15 g Weinsäure bei 50° nieder und zwar während 3—5 Minuten bei 1,9 Volt, während weiterer 10 Minuten bei 1,7 und weiterer 20 Minuten bei 1,5 Volt. Bei anderen als den angegebenen Metallmengen wird zunächst bei 1,9 Volt elektrolysiert bis das Amperemeter eine deutliche Abnahme der Stromstärke erkennen läßt. Dann erniedrigt man die Spannung in der oben angegebenen Weise bis nach einiger Zeit kein weiterer Rückgang der Stromstärke auf dem Amperemeter festzustellen ist.

4. *Essigborsaure Lösung.*

Nach F. J. Metzger und H. F. Beans (h) erhält man aus essigsaurer Lösung gute Niederschläge. Man versetzt die Nitratlösung mit NaOH bis eben zur alkalischen Reaktion und sodann mit 50%iger Essigsäure bis der entstandene Niederschlag sich gelöst hat (etwa 20 ccm). Zur völligen Klärung werden etwa 2 g Borsäure hinzuge-

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **47**, 401 (1908).

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **62**, 257 (1923).

[3]) A. Schleicher und L. Toussaint, bisher unveröffentlicht.

fügt und nun bei 70—80° und 700 Umdrehungen mit 1,8 Volt Klemmenspannung und 0,2 Amp. die Reduktion begonnen. Volumen 250 ccm. Hat die Spannung 2,55 Volt, die Stromstärke 0,16 Amp. erreicht, so überläßt man die Elektrolyse diesem noch 5—10 Minuten und ersetzt ohne Stromunterbrechung den Becher mit dem Elektrolyten durch einen solchen mit Wasser. Dauer 1¼ Stunde für 0,2 g Bi. Der Borsäurezusatz bewirkt glatte und kompakte Beschaffenheit des Niederschlags, ohne das Gewicht der Fällung zu beeinflussen; auch wird durch ihn der Verbrauch an Essigsäure vermindert. Die Fällung erfolgt auf die Zylinderkathode und ist mit einem Durchschnittsfehler von 0,2 mg behaftet.

Man kann nach Treadwell (op. cit. S. 122) auch an zwei Edisonzellen kurz schließen und auf rasch rotierende Kathode (800 bis 1000 Touren) fällen.

5. *Salzsaure Lösung.*

Durch die Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie Hydroxylamin, läßt sich die Wirkung des durch Elektrolyse salzsaurer Lösungen entstehenden Chlors weitgehend aufheben. So gelingt E. P. Schoch und D. J. Brown (k) die Fällung auch von Wismut. Sie lösten z. B. 0,4 g BiOCl in 5 ccm HCl (1,2), fügten 2 g Hydroxylaminhydrochlorid hinzu und elektrolysieren bei begrenztem Kathodenpotential mit der Sand-Fischerschen Apparatur. Volumen 200 ccm, Temperatur 55—75°, Tourenzahl 800. Das gegen die Kalomel-Normalelektrode gemessene Kathodenpotential betrug 0,25 Volt oder weniger und zwar so lange, bis die Hauptmenge des Metalls niedergeschlagen ist und die Stromstärke einen sehr kleinen konstanten Wert erreicht hatte. Alsdann steigerten sie die Spannung ohne wesentliche Erhöhung der Stromstärke bis zu 0,5 Volt Kathodenpotential und unterbrachen. Der Durchschnittsfehler betrug 0,2 mg.

Nach den Versuchen des Verfassers in Gemeinschaft mit L. Toussaint erhält man einen guten Metallniederschlag, wenn man die Stromstärke zeitig heruntersetzt. Mit 1,5 Amp. beginnend, erreicht man nach 10 Minuten bereits die Minimalstromstärke von ca. 0,05 Amp. Das Kathodenpotential kann dann um fast 0,4 Volt gesteigert werden, ohne daß eine wesentliche Erhöhung der Stromstärke eintritt. Eine ganz schwache Gasentwicklung an der Kathode ist zulässig.

Ausgehend vom reinen Metall, welches in Salpetersäure gelöst, nach dem Eindampfen durch Glühen ins Oxyd übergeführt und dann in Salzsäure gelöst wurde, konnten so ca. 0,35 g Bi mit einer Diffe-

renz von — 0,1—0,2 mg gegen die Einwage in 30—35 Minuten abgeschieden werden. An $NH_2OH \cdot HCl$ wurden jedesmal 3 g verwendet, das Volumen betrug 150 ccm, die Tourenzahl 800—1000. Gewaschen wurde durch zweimaliges Auswechseln des Elektrolyten mit kaltem destillierten Wasser, in welchem NH_4OH und $(NH_4)_2S$ kein Bi mehr anzeigten [1]).

Es sei schließlich der Vorschlag von Kollock und Smith erwähnt, Wismut auf eine gewogene Quecksilberkathode niederzuschlagen.

Antimon.

Atomgewicht Sb = 121,8.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,417 mg für $Sb^{\cdots}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Sb^{\cdots}} = < + 0{,}421$ Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung $\eta_H = 0{,}233$ Volt.

Literatur.

(a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(b) A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904).
(c) Julia Langness und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1524 (1905); Chem. Zentralbl. **1906** I, 595.
(d) H. J. S. Sand, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 327 (1907).
(e) O. Scheen, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 257 (1908).
(f) H. J. S. Sand, Trans. Chem. Soc. **93**, 1572 (1908); vgl. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 238 (1909).
(g) K. Hallmann, Methoden d. quantitav. Antimonbestimmungen. Dissertation. Aachen 1911.
(h) E. P. Schoch und D. J. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1660 (1916).
(i) H. Wölbling, Chem. Analyse Bd. 17/18, 199 (1914).
(k) Anna J. Engelenburg, Zeitschr. f. analyt. Chem. **62**, 257 (1923).
(l) A. Lassieur, C. r. d. l'Acad. d. scienc. **177**, 263 (1923).
(m) A. Schleicher und L. Toussaint, Chem. Ztg. **49**, 645 (1925); Zeitschr. f. anal. Chem. **69**, 39 (1926).

Der Elektrolyt, aus dem sich Antimon in einer für die analytische Praxis brauchbaren Weise niederschlagen läßt, ist die Sulfosalzlösung dieses Metalls. Aus schwefelsaurer Lösung fällt es Sand (f), aus salzsaurer Wölbling (i), Schoch und Brown (h), W. D. Treadwell (op. cit. S. 110) und Engelenburg (k)[2]).

A. Schleicher und L. Toussaint, bisher unveröffentlichte Versuche.
[2]) Siehe auch A. Schleicher und L. Toussaint, Chem. Ztg **49**, 645 (1925).

1. *Sulfosalzlösung.*

Die von Classen[1]) ausgearbeitete Methode besteht in ihrer ursprünglichen Form darin, daß man die Auflösung des Antimontrisulfids in Natriummonosulfid in einer polierten Platinschale der Elektrolyse unterwirft. Das Natriumsulfantimonit Na_3SbS_3 wird an der Kathode zu Metall reduziert, das bei Mengen, die 0,15 g nicht überschreiten, an der polierten Kathode festhaftet und der Einwage gut entspricht. Das Natriummonosulfid wird an der Anode vornehmlich zu Polysulfid oxydiert, wodurch der Elektrolyt am Schluß der Elektrolyse goldgelb gefärbt ist.

Der Umstand, daß die Polysulfide ein starkes Lösungsvermögen für das Antimon besitzen, ja dessen quantitative Abscheidung aus dem in der Analyse meist vorkommenden Natriumsulfantimoniat Na_3SbS_4 ganz verhindern können, führte später A. Fischer[2]) und Henz[3]) dazu, die Polysulfide durch Cyankalium unschädlich zu machen. Letzteres setzt sich nämlich mit denselben zu Rhodankalium um, das gegen Einwirkungen des Stromes außerordentlich widerstandsfähig ist. Etwa vorhandene kleine Kupfermengen werden gleichzeitig (Hollard, Fußnote [2])) in Lösung gehalten. Lecrenier[4]) benutzt schon früher zu gleichem Zweck Natriumsulfit, das den Polysulfidschwefel unter Bildung von Natriumthiosulfat addiert.

Die Genauigkeit der elektrolytischen Antimonbestimmung ist in den Arbeiten von Henz[5]), Dormaar[6]) und Foerster und Wolff[7]) bestritten worden. Diese Autoren erhielten nämlich, vom Kahlbaum-

---

[1]) A. Classen, Ber. d. chem. Ges. **17**, 2474 (1884).

[2]) A. Fischer, Ber. d. chem. Ges. **36**, 2048 (1903); Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 363 (1904). Hollard nimmt für sich die Priorität der Anwendung von Cyankalium in Anspruch, da Fischer sein Verfahren erst 1903 publiziert, er (Hollard) jedoch das Cyankalium schon 1900 angewandt habe. Demgegenüber bemerkt Fischer, daß Hollard 1900 und 1901 mitgeteilt hat, daß er Cyankalium bei der Antimonelektrolyse verwende, jedoch nur um eine Reduktion von Kupfer zu vermeiden, das in vielen Legierungen mit dem Antimon zusammen vorkommt. In Fischers im Jahre 1903 publizierter Mitteilung über die Anwendung des Cyankaliums zur Reduktion der Polysulfide hat er ausdrücklich bemerkt, daß er das Cyankalium zu diesem Zwecke schon im Jahre 1900 ohne Kenntnis der Hollardschen Mitteilung, Bull. Soc. Chim. **23** [3], 292 (1900) und Ecl. électrique **26**, 165—166 (1901) benutzte.

[3]) F. Henz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 2 (1903).

[4]) F. Lecrenier, Chem. Ztg. **13**, 1219 (1889).

[5]) F. Henz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 2 (1903).

[6]) J. J. M. Dormaar, Zeitschr. f. anorg. Chem. **53**, 394 (1907).

[7]) F. Foerster und J. Wolff, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 205 (1907).

schen Antimonmetall ausgehend, stets höhere Werte, als die Einwage betrug. Es zeigte sich an größeren Mengen des aus sulfidischer Lösung gefällten Metalles ein Gehalt von Sauerstoff (etwa 1,5%) und Schwefel. Hallmann (g) dagegen fand nur Schwefel und Natrium, doch machen dessen Mengen das gefundene Uebergewicht nicht aus. Nach Foerster und Wolff handelt es sich um feste Lösungen von Antimonoxyd und -sulfid in Antimonmetall, Scheen (e) spricht das Uebergewicht als Einschluß an, Lassieur (l) betrachtet es als SbH_3 und führt dessen Bildung auf katalytischen Einfluß des Platins zurück. Er fällt daher auf verquecksilberte Elektrode und erhält festhaftende nicht zu schwere Niederschläge. Verfasser konnte bei Versuchen am versilberten und dann verquecksilberten Doppelnetz diese Beobachtung nicht bestätigen. Unter Wasserstoffentwicklung werden dunkle, nicht festhaftende Niederschläge erhalten[1]).

Die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche für die Antimonfällung war früher schon in Betracht gezogen worden. So glaubte Scheen (e), daß richtige Werte nur in schwach mattierten Schalen zu erhalten seien, wogegen E. Cohen[2]) und F. P. Treadwell[3]) Einwendungen machen. K. Hallmann (g) hat in vernickelten und in verzinnten Platinschalen Antimon nicht ohne Uebergewicht niederschlagen können, dagegen erzielte M. Bleesen[4]) auf Spiralen aus Borchers Metall festhaftende Niederschläge ohne Uebergewicht.

Das eingehende Studium der Fällungsbedingungen hat gezeigt, daß das Uebergewicht mit Beginn der Elektrolyse auftritt, daß es mit zunehmender Antimonmenge wächst, jedoch prozentual stets den gleichen Betrag ausmacht — im Mittel 2,19% — daß es mit abnehmender Na_2S-Konzentration fällt, durch zuviel Alkali vergrößert wird und von der KCN-Konzentration unabhängig ist. Die Verwendung von Kalium- und Ammoniumsulfid verringert das Uebergewicht, das Fernhalten von Luftsauerstoff (durch Einblasen von Wasserstoff und Kohlensäure) verringert es nur im letzteren Falle. Es steigt mit der Stromdichte an und erreicht bei 1,4 Amp. sein Maximum, ohne bei höherer Stromstärke wieder zu fallen.

Da das Uebergewicht von der Natur und Beschaffenheit des Elektrodenmaterials unabhängig zu sein scheint, schließt man sich zweckmäßig dem Vorschlag von Henz und von Hallmann an, nach

[1]) A. Schleicher und L. Toussaint, bisher unveröffentlicht.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 301 (1908).
[3]) Lehrb. d. anal. Chem. 11. Aufl. 1923, S. 188.
[4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **63**, 209 (1923).

welchen man die erhaltene Auswage an Metall nach ihrer Menge mit einem Korrektionsfaktor versieht. Arbeitet man nach Nr. 2 Tabelle 44, S. 179, so multipliziere man Auswagen > 0,1 g mit 0,9785 und solche < 0,1 g mit 0,9674. Es empfiehlt sich überhaupt 0,1 g Auswage nicht wesentlich zu überschreiten.

Die Dauer der Antimonbestimmung beträgt unter den angegebenen Bedingungen 90—120 Minuten. Durch Elektrolytbewegung läßt sich dieselbe bei demselben Versuch auf 45 Minuten herabsetzen.

Die von Exner für die schnellelektrolytische Abscheidung größerer Antimonmengen angegebenen Bedingungen führen nach den Feststellungen Fischers und Boddaerts nicht einmal zu einem homogenen und dichten Metallüberzug, ebensowenig die von Langness und E. F. Smith ausgearbeitete Arbeitsweise, wie A. Fischer im Verein mit K. Hallmann (g) festgestellt hat. Die Angaben dieser amerikanischen Autoren sind daher nicht in die Tabelle 44 aufgenommen.

Das Ende der Fällung ist erreicht, wenn an neu benetzter Elektrodenoberfläche nach einiger Zeit kein Metall gefällt wird.

2. Mineralsaure Lösung.

Die Fällungsbedingungen aus mineralsaurer Lösung sind in Tabelle 45 (S. 180) zusammengestellt.

Ueber einen eventuellen Chlorgehalt des Metalles werden keine Angaben gemacht bei 4, 7 und 8, nach 5 und 6 bedarf es noch der Prüfung. Bei 8 wird das Metall als gleichmäßig grau, metallisch und festhaftend bezeichnet. Die Resultate sind gut bei 5, 6 und 8, weniger bei 7, keine Angabe der Resultate bei 4.

Bei der Nachprüfung der Arbeitsweisen von Schoch und Brown, Treadwell und Engelenburg durch den Verfasser mit L. Toussaint (m) wurde gefunden, daß eine Verkupferung der Kathode nicht nötig ist, vielmehr das Metall direkt auf das Platinnetz der Fischerschen Anordnung niedergeschlagen werden kann, ohne daß die Platinkathode beim Ablösen des Antimons in Wein-Salpetersäure Schaden leidet. Sodann zeigte sich, daß als kathodischer Depolarisator am besten Hydrazin ist und zwar genügt, wie eine eingehende Untersuchung gezeigt hat[1]), etwas mehr als die theoretische Menge, so daß man für die Fällung von etwa 0,2 g Sb mit 0,4 g Hydrazinsulfat

[1]) A. Schleicher, Zeitschr. f. anal. Chem. 69, 39 (1926).

Tabelle 44.

a) Bedingungen.

Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Sb in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
S_1	0	0,2—0,3 als Na_3SbS_4	140	80 ccm Na_2S (1,14) + 6 g KCN	1,4	1,4	—	70°	90 bis 120	A. Fischer[1]
NN_1	800	0,05—0,1 als Na_3SbS_4	120	100 g krist. Na_2S + 2,5 KCN + 2 g NaOH	2,0 bis 0,20	1,7 bis 1,0	1,75	50 bis 60°	40	A. Fischer*)
Sp[2]	800 bis 1000	0,1 als Na_3SbS_4	80 bis 90	80 ccm Na_2S (1,14) + 10 g Na_2SO_3	1	1,5	—	50 bis 60°	80 bis 120	M. Bleesen

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Sb	gef. Sb	Diff. mg	Analytiker
1	0,2002	0,2000	— 0,2	O. Scheen
	0,2002	0,1999	— 0,3	
2	0,1062	0,1063	+ 0,1	L. Toussaint
	0,1062	0,1065	+ 0,3	
3	0,1213	0,1212	— 0,1	M. Bleesen
	0,1345	0,1343	— 0,2	

*) A. Fischer u. Jüngermann, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

sicher auskommt. Das Kathodenpotential kann, wenn kein anderes reduzierbares Metallsalz, wie Zinnchlorid, vorliegt, auch bis zu 0,55 Volt gesteigert werden.

Wie aus einer Reihe von Antimonfällungen hervorgeht, ist der Chlorgehalt von der Metallmenge abhängig; er beträgt für

0,05	g Antimon	0,09 %
0,1	„ „	0,12 %
0,2	„ „	0,13 %
0,5	„ „	0,16 %.

Diesem entsprechen für eine Auswage von etwa:

[1]) A. Fischer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 363 (1904).
[2]) Matte Spirale aus Borchersmetall siehe Fußnote [7]) S. 104.

Tabelle 45.

a) Zusatz von Reduktionsmitteln.

Nr.	Elektroden-type	Tourenzahl	angew. Sb in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmen Spannung	Volt Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
1	NN	800 bis 1000	0,3 als Sulfat	80	Metall in 20 ccm H_2SO_4 konz. gelöst	3 — 0,3	—	0,55 bis 0,8	100°	33	Sand (f)
2	NN	800 bis 1000	0,3 als Sulfat + 5 g Hydrazinsulfat	80	Metall in 20 ccm H_2SO_4 konz. gelöst	3 — 0,3	—	0,57 bis 0,75	—	.	Sand (f)
3	NN	800 bis 1000	0,2 — 0,5 als Sulfat	80	Metall in 40 ccm H_2SO_4 konz. gelöst	3 — 0,3	—	ε_h + 0,18 bis 0,03	100 bis 110°	18 — 20	Sand (f)
4	rot. Netz und NN_1	400	0,2 — 0,3 als Chlorid	150	ca. 20% HCl + 1 g Hydrazinhydrochlorid	0,8 bis 0,4	1,3 bis 1,7	—	kalt	60	Wölbling (i)
5	Zylinderkathode	800 bis 1000	0,1 als Tartrat	100 bis 120	25 ccm konz. HCl + 1 g Weinsäure + 1 g Hydrazinsulfat	0,35 bis 0,2	1,0 bis 1,2	—	60°	30	W. D. Treadwell
6	Zylinderkathode	800 bis 1000	0,1 als Tartrat	100 bis 120	2 ccm HCl, 25 ccm 100%ige Essigsäure	0,25 bis 0,1	0,9 bis 1,0	—	60 bis 70°	25	W. D. Treadwell
7	Verkupfertes Netz NN resp. NN_1	—	0,2 — 0,5 als Chlorid	200	Oxyd gelöst in 20 ccm HCl konz. + 2 g Hydroxylaminhydrochlorid	—	—	0,30 bis 0,40	50 bis 75°	8 — 15	Schoch u. Brown (h)
8	NN_1	—	0,46 als Chlorid	200	Oxyd gelöst in 20 ccm HCl konz. + 2 g Hydroxylaminhydrochlorid	—	—	0,28 bis 0,35	50 bis 70°	12 — 25	Engelenburg (k)
9	NN_1	800 bis 1000	0,2 g als Chlorid	150 bis 200	15 — 30 ccm HCl (1,2) + 0,4 g Hydrazinsulfat	2,0 bis 0,05	0,6 bis 0,8	0,28 bis 0,55	60 bis 70°	20	Schleicher (m)

0,05 g Sb	0,04 mg Uebergewicht	0,30 g Sb	0,43 mg Uebergewicht
0,10 „ „	0,11 „ „	0,35 g „	0,51 „ „
0,15 „ „	0,19 „ „	0,40 „ „	0,59 „ „
0,20 „ „	0,27 „ „	0,45 „ „	0,68 „ „
0,25 „ „	0,35 „ „	0,50 „ „	0,77 „ „

Wählt man eine höhere Salzsäurekonzentration — bis 40 und mehr ccm konz. Säure —, so erhöht sich das Uebergewicht um 0,1 bis 0,2 mg. Es wird dann aber auch die Fällung verzögert, da die Stromstärke infolge der Zurückdrängung der Dissoziation des $SbCl_3$ sich verringert. Man kann somit eine Menge von 15—30 ccm konz. Salzsäure auf 150—200 ccm Volumen für die Fällung von 0,2 g Sb als günstige Konzentration bezeichnen. Da anderseits der Chlorgehalt bei den größeren Metallmengen schwankt, so ist zu empfehlen, die Auswage auf etwa 0,2 g Sb zu beschränken und im übrigen nach Nr. 9, Tabelle 45 zu verfahren.

b) Zusatz von Reduktions- und Oxydationsmitteln.

In Erweiterung ihrer Erfolge beim Kupfer (siehe S. 139) hat Engelenburg auch zur Antimonfällung in salzsaurem Elektrolyt den Zusatz von Ammonpersulfat angewendet, jedoch ohne Erfolg. Unter starker Chlorentwicklung schlägt sich das Metall schwammig nieder.

Wurde zur Verhinderung jener Hydroxylaminhydrochlorid zugesetzt und zwar allmählich im Laufe der Elektrolyse, so erhielt Engelenburg eine gute Abscheidung. Dabei hebt nicht etwa das zugesetzte Reduktionsmittel die Wirkung des Oxydationsmittels auf, vielmehr wird eine Erleichterung der Fällung erzielt, welche nunmehr ohne Beobachtung des Kathodenpotentials vor sich geht. Auch kommen nur 1 g $NH_2OH \cdot HCl$ gegenüber 0,5 g Ammonpersulfat in Anwendung. Man löst das Antimonsalz, ca. 0,18 g Sb, in 20 ccm konzentrierter HCl, fügt 0,5 g $(NH_4)_2S_2O_8$ hinzu, verdünnt (auf 200 ccm) und elektrolysiert mit 1—4 Amp. bei 4,5—6 Volt während ca. 30 Minuten.

Nach Versuchen des Verfassers gemeinsam mit L. Toussaint (m) läßt sich die Elektrolyse nur dann zu einem guten Ende führen, wenn man nach den Fällungsbedingungen W. D. Treadwells (Nr. 5) elektrolysiert, das Ammonpersulfat jedoch erst gegen Ende zusetzt und die Klemmenspannung 0,9 Volt nicht übersteigen läßt.

Dem Elektrolyten, in welchem man freie Salpetersäure möglichst vermeidet, setzt man auf 100—120 ccm Volumen 15—20 ccm Salzsäure zu, die Gegenwart von Weinsäure stört nicht, ferner 1 g Hydr-

azinsulfat und elektrolysiert die 60° warme Lösung am Fischerschen Doppelnetz mit 0,35 Amp. bei etwa 0,6—0,9 Volt konstant. Nach 10—15 Minuten setzt man zu dem stets lebhaft bewegten Elektrolyten 0,2 g Ammonpersulfat hinzu. Fürchtet man eine vorzeitige Zerstörung des Reduktionsmittels, so kann man dessen Menge auch abwechselnd mit dem Persulfat zugeben. Jedenfalls verhindert oder verzögert es die Bildung von Wasserstoff, was man daran erkennt, daß nur eine langsame, nicht aber plötzliche Steigerung der Klemmenspannung eintritt, welch letztere stets schwarzes, schwammiges Metall im Gefolge hat. Wollte man diese Steigerung etwa durch Verkleinern der Stromstärke kompensieren, so würde die Fällung unvollständig sein oder doch wesentlich länger dauern. Der Persulfatzusatz gestattet die Stromstärke bis zum Ende auf 0,20 Amp. zu halten und so ca. 0,15 g Sb in 35 Minuten zu fällen. Einer gleichwohl eintretenden Erhöhung der Spannung über 1 Volt begegnet man durch Verringern der Stromstärke.

Das erhaltene Metall ist grau und festhaftend, den Elektrolyten prüft man mit gasförmigem Schwefelwasserstoff, der bei vollständiger Fällung nicht mal eine Färbung hervorrufen darf.

Besondere Versuche haben im übrigen gezeigt, daß beide Depolarisatoren im wesentlichen an den Elektroden verbraucht werden und sich gegenseitig wenig beeinträchtigen.

Auch die auf diese Weise erhaltenen Antimonniederschläge sind chlorhaltig, weshalb hier nach obigen Angaben ein Abzug anzubringen ist.

Daß bei der Elektrolyse von Antimonsalzen aus salzsaurer Lösung Antimonwasserstoff gebildet wird, hat Verfasser in gemeinsamer Arbeit mit P. H. Troquay nachgewiesen. Er entsteht jedoch erst gegen Ende der Fällung und sodann in solch geringen Mengen, daß er das Resultat nicht zu beeinträchtigen vermag [1]).

Gleichwohl ist seine Bildung zu vermeiden, da er das Metall aufrauht und den Niederschlag schwärzt.

In solchen Fällen kann man die lösende Wirkung von Ammonpersulfat auf feinkristallines Antimon benutzen. Man stelle den Strom ab, füge **wenig** des gelösten Salzes hinzu und fahre nach Verschwinden des schwarzen Ueberzuges mit der Elektrolyse fort.

Zinn.

Atomgewicht Sn = 118,7.

Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,616 mg für $Sn^{\cdot\cdot}$-Ion.

---

[1]) A. Schleicher, Zeitschr. f. anal. Chem. 69, 89 (1926).

Elektrolytisches Potential $EP_{Sn^{\cdot\cdot}} = < -$ 0,19 Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung $\eta_H = 0{,}401$ Volt.

Literatur.

(a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(b) H. E. Medway, Amer. Journ. Science Sill. **18**, 56, 180 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 809, 1019; Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 110, 114 (1904).
(c) A. Fischer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 382 (1904).
(d) A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904); **15**, 591 (1909).
(e) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1532 und 1546 (1905).
(f) L. F. Witmer, Dissertation. Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 473 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 94.
(g) A. Fischer, Chem. Zeitg. **31**, 25 (1907).
(h) E. Schürmann und K. Arnold, Mitt. Mater.-Prüfungsamt Gr. Lichterfelde **27**, 470 (1910); Chem. Zeitg. **34**, 1117 (1910).
(i) W. D. Treadwell, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 381 (1913).
(k) E. P. Schoch und D. J. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1660 (1916).
(l) Anna J. Engelenburg, Zeitschr. f. anal. Chem. **62**, 257 (1923).

Das elektrolytisch reduzierte Zinn bildet mit dem Platin eine Legierung, die beim Ablösen des Metalls mit Säuren auf der Kathode zurückbleibt und nur durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat zu entfernen ist. Wenn auch die Platinkathoden bei dieser Manipulation nicht merklich an Gewicht verlieren, so ist doch mit Rücksicht auf die Umständlichkeit der Reinigung anzuraten, die Platinkathode zuvor nach S. 144 zu verkupfern.

Nach Versuchen von A. Fischer und F. Toussaint ist es vorteilhafter, sie mit Cadmium zu überziehen, da sich der Cadmium-Zinn-Niederschlag nachher mit mäßig konzentrierter Salzsäure vom Platin ablösen läßt, während der Kupferüberzug noch eine Behandlung mit Salpetersäure erfordert (siehe auch weiter unten).

1a. Ammoniumoxalatlösung.

Die von Classen[1]) herrührende Bestimmung des Zinns aus dem Ammoniumoxalatdoppelsalz ist außerordentlich zuverlässig und genau. Das Zinn kann sowohl als Zinn(II)- wie als Zinn(IV)salz vorliegen. Ein Auftreten von Zinnsäure wird durch Zusatz von Oxalsäure im Laufe der Elektrolyse verhindert.

Unter den Bedingungen der Schnellfällung aus diesem Elektro-

[1]) A. Classen, Quant. Analysen d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 151.

lyten ist infolge der hohen Stromstärke die Bildung von Zinnsäure aus dem Zinn(IV)doppelsalz so stark, daß die Analyse damit nicht durchführbar ist. Dagegen gelingt dieselbe, wenn man von dem Zinn(II)-salz ausgeht. Das Metall ist von wenig guter Beschaffenheit und leicht abzureiben.

Die Bedingungen zur Schnellfällung aus dieser Lösung sind von Exner, Fischer und Boddaert, sowie Medway untersucht worden. Die Tabelle 46 (S. 185) enthält eine Zusammenstellung derselben.

1b. Kaliumoxalatlösung.

Günstigere Resultate erzielt man bei der Fällung aus alkalischer Kaliumoxalatlösung, wie Schürmann und Arnold (h), sowie unabhängig davon A. Inhelder[1]) gefunden haben und F. Foerster[2]) bestätigen konnte. Die Abscheidung erfordert weniger Energie, da keine Wasserstoffabscheidung stattfindet, wie im sauren Elektrolyten. Somit kann die Fällung auch in kürzerer Zeit erfolgen. Dabei ist es wichtig, daß nur Kaliumsalze vorhanden sind, da diese offenbar die Abscheidung von Metazinnsäure verzögern. Die Anwesenheit von Chlor muß verhindert werden, da dieses in dem alkalischen Elektrolyt nicht schnell genug reduziert wird.

Da der Zinnfällung zumeist eine solche des Kupfers und des Antimons vorausgeht, enthält der Elektrolyt außer Salpetersäure und Weinsäure auch noch überschüssige Oxalsäure. Diese wird mit 80%iger KOH neutralisiert, mit weiteren 5 ccm alkalisch gemacht und mit 2—2,5 Amp. bei 4—5 Volt elektrolysiert. Foerster elektrolysiert eine ähnlich bereitete Lösung von 150 ccm Volumen mit 5 Amp. und schlägt 0,4 g Zinn in 3½ Stunden auf dem Winklerschen Netz im Fraryschen Rührapparat nieder. Aus saurer Lösung kann in 4 Stunden kaum die Hälfte niedergeschlagen werden. Das erhaltene Metall ist von schöner, dichter Form, jedoch nur, wenn man das Zinn(II)salz zuvor mit Wasserstoffsuperoxyd in das Zinn(IV)salz überführt und überschüssiges Oxydationsmittel durch kurzes Aufkochen beseitigt. Man hält den Elektrolyt während der Analyse bei 80°, da das Zinnpotential gegenüber dem Wasserstoffpotential dadurch edler wird. Die erhaltenen Zinnwerte sind um 0,2—0,3% zu hoch, was zum Teil auf anodisch gelöstes und niedergeschlagenes Platin zurückzuführen ist.

Die Reduktion läßt sich auch, wie Verfasser in Gemeinschaft

---

[1]) Dissertation. Zürich 1911.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 10 (1921).

Tabelle 46.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Touren-zahl	angew. Sn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmen-spannung	Volt Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
1	S_3	300	0,2 als $SnCl_2$ $2NH_4Cl$	120	100 ccm heiß gesättigte Lösung von $(NH_4)_2C_2O_4$	5	5,5	—	heiß	15	Exner (a)
2	S_3	300	0,4 als $SnCl_2$ $2NH_4Cl$	120	100 ccm heiß gesättigte Lösung von $(NH_4)_2C_2O_4$	5 bzw. 8	5,5 bzw. 6,5	—	heiß	15 + 3	Exner (a)
3	T	650 bis 700	0,10—0,15 als $SnCl_2$ $2NH_4Cl$	100	100 ccm kalt gesättigte Lösung von $(NH_4)_2C_2O_4$	8,3 bis 11,6 auf 100 qcm	—	—	kalt	15—20	Medway (b)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Sn	gef. Sn	Diff. mg	Analytiker
1	0,2193	0,2191	− 0,2	Exner
2	0,4355	0,4353	− 0,2	Exner
3	0,0804	0,0800	− 0,4	Medway
3	0,1607	0,1610	+ 0,3	Medway
3	0,1607	0,1607	± 0	Medway

mit J. Christow feststellte, auch mit Hilfe der Fischerschen Apparatur ausführen, doch ist der Platinverlust größer [1]).

Der von Schürmann und Arnold verwendete Elektrolyt läßt sich somit auch zur Zinnbestimmung in Legierungen wie Weißmetall und ähnliche verwenden. Man kann die Bestimmung auch an Zinnphosphatniederschlägen [2]) durchführen, indem man diese in Kalilauge löst, mit Oxalsäure ansäuert, Antimon und Kupfer mit Schwefelwasserstoff fällt und das in geeigneter Weise vorbereitete Filtrat zur Elektrolyse des Zinns verwendet. Auch auf die Zinnbestimmung in Elektrolytzinn ist das Verfahren anwendbar. Die in Salpeter-Weinsäure gelöste Probe wird mit Alkali neutralisiert, wobei auch ungelöst gebliebene Zinnsäure in Lösung geht. Nach Ansäuern mit Oxalsäure wird Sb,

[1]) Unveröffentlichte Versuche.

[2]) Bei Anwendung des Verfahrens von A. Czerwek (Zeitschr. f. anal. Chem. **45**, 505 [1906]).

As, Pb und Cu mit H_2S gefällt, eventuell vorhandenes Schwefeleisen durch Umrühren in der Wärme ausgeflockt und wie die Sulfide der genannten Metalle abfiltriert. Nach dem Konzentrieren wird das Filtrat der Elektrolyse aus der nun wieder alkalisch gemachten Lösung unterworfen.

2a. Schwefelammoniumlösung.

Die Schwefelammoniumlösung ist gleichfalls von Classen[1]) zur Zinnbestimmung eingeführt worden. Aus derselben kann man nach Witmer ohne Schwierigkeit Zinn in kompakter Form bis zu 0,8 g Metall schnellelektrolytisch abscheiden und dabei sowohl von dem Zinn(IV)- wie dem Zinn(II)salz ausgehen.

Die Schnellfällung des Metalls in der Schwefelammoniumlösung wurde zuerst von Fischer und Boddaert versucht und ist später von dem Amerikaner Witmer genauer bearbeitet worden. In der Tabelle 47 (S. 187) finden sich neben den Angaben von Witmer die von A. Fischer als zweckmäßig befundenen Bedingungen.

Während Witmer das Metall direkt auf die Platinschale niederschlägt, verwendet Fischer eine zuvor verkupferte (siehe S. 144) und darauf nach S. 191 verzinnte Kathode. Der Zinnüberzug ist deshalb auf das Kupfer zu bringen, da dieses bei Berührung mit Schwefelammonium in schwarzes Schwefelkupfer übergeführt wird. Man kann statt Kupfer auch Cadmium als Unterlage nehmen und zwar mit demselben Vorteil wie schon oben erwähnt. Das Niederschlagen des Cd erfolgt aus der Lösung des komplexen Cyanids (siehe S. 201), diejenige des Zinns aus der des Oxalats.

Treadwell[2]) fällt auf die vorher scharf ausgeglühte Platinnetzkathode, löst den Niederschlag in heißer Salzsäure und glüht hierauf die etwas aufgerauhte Elektrode in einem guten Teclubrenner oder in der Besenflamme eines Gebläses. Auch Verfasser hat eine ganze Reihe von Zinnfällungen aus salzsaurer Lösung direkt auf das Platinnetz oder die Schale ohne Schaden für diese niedergeschlagen. Als Reduktionsmittel zur Zersetzung der Polysulfide empfiehlt sich ein Zusatz von 20—30 ccm einer 40%igen Lösung von Natriumsulfit zum Elektrolyten. Nach Witmer kann dieser Zusatz entbehrt werden, da das Ammoniumdisulfid während des Fällungsvorganges elektrolytisch weiter oxydiert wird. Nach den Versuchen des Verfassers ist der Sulfitzusatz zu empfehlen, da er die Schwefelausscheidung verringert.

---

1) A. Classen, op. cit. S. 153.

2) Op. cit. S. 117; Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 381 (1913).

Tabelle 47.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Tourenzahl	angew. Sn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_1	600	0,2 als $SnCl_4$ $2 NH_4Cl$	120	16 ccm $(NH_4)_2S$ hergest. aus NH_4OH (0,91)	1,7 bis 2,6	3,2 bis 4,1	—	50 bis 60°	30	Fischer u. Boddaert (d)
2	S_3	350 bis 400	0.15 als $SnCl_2$ $2 NH_4Cl$	100	7 ccm $(NH_4)_2S$ hergest. aus NH_4OH (0,94)	4 5	8	—	heiß	25	Witmer (f)
3	S_3	350 bis 400	0,2 als $SnCl_2$ $2 NH_4Cl$	100	20 ccm $(NH_4)_2S$ hergest. aus NH_4OH (0,94)	11—8	11	—	heiß	15	Witmer (f)
4	NN_1	600 bis 800	0,15—0,2 als $SnCl_4$ $2 NH_4Cl$	120	16 ccm $(NH_4)_2S$ hergest. aus NH_4OH (0,91)	5,5	3,2—4	—	60°	25	A. Fischer**)
5	N	600 bis 800	0,2 als $SnCl_4$ $2 NH_4Cl$	120	16 cmm $(NH_4)_2S$ hergest. aus NH_4OH (für Nr. 5—8)	1,4	3—4	—	60 bis 70°	70	A. Fischer**)
6	N	600 bis 800	0,5 als $SnCl_4$ $2 NH_4Cl$	120		4.0	6—6,5	—	60°	15—20	A. Fischer**)
7	N	600 bis 800	0.3—0.45 als $SnCl_4$ $2 NH_4Cl$	120		3,5 bis 4,0	5	—	60°	15—20	A. Fischer**)
8	N	ca. 400	0,1 als $SnCl_4$ $2 NH_4Cl$	120		1,4 pro qdm[1])	ca. 1,4 bis 2,4	—	30 bis 40°	20—30	W. D. Treadwell
9	NN_1	500	0,3 als $SnCl_4$ $2 NH_4Cl$	120	8—10 ccm $(NH_4)_2S$ hergest. aus NH_4OH	3—5[2])	—	—	40 bis 50°	20—30	A. Fischer (d, 1909)

*) A. Fischer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

[1]) Allmählich im Laufe einer halben Minute eingeschaltet.

[2]) Zuerst 5—10 Minuten ohne Bewegung und mit 3 Amp., sodann mit 500 Touren und Amp.

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Sn	gef. Sn	Diff. mg	Analytiker
	0,2041	0,2052	+ 1,1	Fischer u. Boddaert
	0,1741	0,1749	+ 0,8[1]	Jüngermann
	0,1820	0,1804	+ 1,6	
	0,1903	0,1905	+ 0,2	
	0,1818	0,1815	0,3	Hallmann
	0,1671	0,1667	− 0,4	
	0,1495	0,1496	+ 0,1	
	0,0705	0,0705	± 0	Esser
	0,0955	0,0955	± 0	

In den Versuchen 1, 4, 5, 6, 7 und 8 enthielt der Elektrolyt Natriumsulfit.

Bedingung 7 der Tabelle 47 kann sowohl auf die Elektrodenform N_2, wie auf die von Frary getroffene Anordnung (vgl. Fig. 19, S. 89) übertragen werden, wobei die Bestimmung von 0,3 g Zinn 20 Minuten dauert. A. S. Cushman und E. B. Wettengel[2]) fällen Zinn an rotierender Gitterkathode bei einem Volumen von 400 ccm aus heißer Lösung mit 1,5 Amp. und 6 Volt in 2 Stunden. Es handelt sich hier um die Bestimmung obigen Metalls in Büchsenkonserven. Als Vorteil der Schnellbestimmung ist noch der Umstand anzusehen, daß die ohne Elektrolytbewegung in der Schwefelammoniumlösung auftretenden periodischen Schwankungen der Spannung und Stromstärke hier in der Regel nicht zustande kommen. Der Zinnüberzug wird von der Elektrode durch ein heißes Gemisch von Oxalsäure und Chlorwasserstoffsäure entfernt. Ein geringer schwarzer Anflug am oberen Rande des Metalls kann durch leichtes Schmelzen mit Kaliumbisulfat beseitigt werden.

2 b. Schwefelnatriumlösung.

Die Verwendung von Schwefelnatrium an Stelle des unangenehm riechenden Ammoniumsalzes hat A. Classen 1881 versucht. Die aus diesem Elektrolyt fallenden Niederschläge sind nach Treadwell[3])

[1]) Solche, zumeist aber wesentlich höhere Uebergewichte konnte Verfasser in bisher unveröffentlichten Versuchen mit L. Toussaint bestätigen. Es ist daher dieses Verfahren, wie auch das der Nr. 9, Tabelle 47, nicht zu empfehlen; für das Doppelnetz kommt vor allem die Fällung aus salzsaurer Lösung in Betracht (siehe 3.).

[2]) Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 217 (1912); Chem. Zentralbl. **1913** II, 1631.

[3]) Op. cit. S. 118.

guthaftend und von hellgrauer Farbe. Trotzdem enthalten die Niederschläge, wie die aus der ammoniakalischen Lösung, Schwefel und sind hier wie dort nach dem ersten Waschen mit Alkohol, mit Schwefelkohlenstoff und sodann nochmals mit Alkohol zu reinigen. Man fällt laut Tabelle 48 (S. 189).

Tabelle 48.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Sn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	N	500	0,1	150	6 g Na_2S, 5 g NaOH,	1,7 bis 0,7	1,7	—	60°	30[1] bis 60	Treadwell
2	N	500	als $SnCl_4$	150	10 ccm Na_2SO_3-Lösung (gesättigt)	1,7 bis 0,7	1,8	—	60°		
3	N	500	oder SnS_2	150	—	1,7 bis 0,8	2[2])	—	60°		

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Sn	gefl. Sn	Diff. mg	Analytiker
1	0,1093	0,1092	− 0,1	Treadwell
2	0,0546	0,0543	− 0,3	
3	0,0109	0,0110	+ 0,1	

3. Mineralsaure Lösung.

Kollock und Smith (e) schlagen vor, das Zinn aus schwefelsaurer Lösung auf eine Quecksilberkathode niederzuschlagen.

Aus salzsaurer Lösung fällen es Schoch und Brown (k) bei Zusatz von 4 g Hydroxylaminhydrochlorid und Temperaturen von 30 bis 70°. Sie schlagen mit 1,5 Amp. 0,2—0,7 g Sn in 90—120 Minuten nieder, erhalten jedoch nur in einer von 5 Bestimmungen die theoretischen Werte, sonst zumeist Fehler von + 0,2 %. Dagegen stellte Anna J. Engelenburg (l) im Classenschen Laboratorium fest, daß man mit 2 g des Reduktionsmittels bei nur 35° in 30 Minuten 0,3 g Metall quantitativ abscheiden kann. Als geeignetes Verfahren gibt sie

[1]) Die Niederschläge waren selbst nach 3stündiger Fällungsdauer nur in Spuren sulfidhaltig.

[2]) Man kann das Bad auch über zwei Edisonzellen kurz schließen.

an: Man löst etwa 1 g $SnCl_4 \cdot 2 NH_4Cl$ in 10 ccm konzentrierter Salzsäure, gibt 2 g $NH_2 \cdot OH \cdot HCl$ hinzu, verdünnt auf 200 ccm und scheidet bei hoher Tourenzahl, 35° und 1,5 Amp. das Zinn in 35 Minuten ab. Das Zinn ist hell, festhaftend und fein kristallin; der Fehler beträgt im Mittel 0,02 %. Apparatur und Elektroden sind diejenigen A. Fischers.

Die Nachprüfung des Verfahrens durch den Verfasser[1]) führte zu durchaus brauchbaren Werten in der angegebenen Zeit. Das Metall wurde direkt auf das Netz niedergeschlagen, und da die Niederschläge chlorfrei sind, ist dieses Verfahren berufen alle anderen Schnellmethoden des Zinns zu verdrängen. Zur Fällung von 0,2 g Sn genügen 1 g Hydroxylaminhydrochlorid. Hydrazin ist hier ungeeignet.

Weiterhin schlagen Schoch und Brown eine Modifikation von Classens Ammonoxalatmethode vor, welche darin besteht, daß in einem ersten Teil der Fällung die Hauptmenge des Zinns aus rein salzsaurer Lösung gefällt wird, während der Rest in einem zweiten Teil, nach Zusatz von Oxalsäure und Ammonoxalat niedergeschlagen wird. Man elektrolysiert die salzsaure Lösung von etwa 0,3 g Sn während 45—60 Minuten, setzt alsdann 7 g $(NH_4)_2C_2O_4$ und 18 g $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$ zu und beläßt denselben Strom von 1,5 Amp. weitere 45 Minuten. Die angegebenen Werte differieren von den zu erwartenden um + 0,06 %. Während also die Oxalsäure bisher als Anionenlieferer für das abzuscheidende Zinn verwendet wurde, hat sie hier die ausdrückliche Aufgabe, als Reduktionsmittel und zwar als anodischer Depolarisator zu wirken. Dieselbe Rolle fällt ihr auch in einer von E. Eckert[2]) beschriebenen langsamen Zinnelektrolyse zu, nur daß hier Oxalsäure zum salzsauren Elektrolyt von vornherein zugesetzt wird. In beiden Fällen ist die Abscheidung des Metalls mit starker Chlorgasentwicklung verbunden, welche nicht nur störend wirkt, sondern auch zu einer schlechten Stromausbeute führt. Da sich nun bei Gegenwart vierwertigen Zinns ein sehr beständiger Zinnoxalatkomplex bildet, welcher an der Anode zerstört werden muß, so ist es wohl zweckmäßiger, diese Aufgabe dem anodisch abgeschiedenen Chlor zu erteilen, was man durch höhere Temperatur und geringe anodische Stromdichte erreicht.

Auf diese Weise gelang es dem Verfasser unter Mitarbeit von E. Minlos[3]) für die Eckertsche Arbeitsweise zu besseren Resultaten zu gelangen als es ohne dieselbe der Fall war. — In allen Fällen also,

---

[1]) A. Schleicher, L. Toussaint und H. Meckenstock, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

[2]) Metall und Erz **12** (n. F.), 202 (1924).

[3]) A. Schleicher und E. Minlos, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

wo vierwertiges Zinn nicht zu vermeiden ist, wird man zweckmäßig die Verwendung von Oxalsäure umgehen und zu Hydroxylamin als Reduktionsmittel greifen.

Schoch und Brown (k) haben auch Formaldehyd als Reduktionsmittel verwendet, jedoch ohne den gewünschten Erfolg.

B. Pasztor[1]) gibt Elektrolytansätze und Stromverhältnisse zur Zinnfällung aus ameisensaurem und weinsaurem Elektrolyt an (0,2 g in 25 Minuten). Als Anode dient ein rotierender Platinspatel. als Kathode ein doppelmanteliger Platinnetzzylinder.

Das Verfahren von Engelenburg (l), wonach dem Elektrolyt auch noch Ammonpersulfat zugesetzt wird, ist insofern abwegig, als von einer nennenswerten Zinnwasserstoffentwicklung wie beim Antimon nicht die Rede sein kann. Man erhält auch keine guten Werte[2]).

Verzinnung von Elektroden.

Die vorerwähnte Verzinnung der verkupferten Platinkathode wird zweckmäßig aus der oxalsauren Lösung vorgenommen. 3—4 g Zinnammoniumchlorid werden in 150 ccm kalten Wassers gelöst und mit 150 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumbioxalat versetzt. Die Verzinnung wird bei schwacher Elektrolytbewegung mit 0,2—0,3 Amp. pro Quadratdezimeter Stromdichte ausgeführt. Je nach Stärke des Ueberzuges dauert die Operation 5—10 Minuten.

Tellur.

Atomgewicht Te = 127.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,661 mg für zweiwertiges Tellur.
Elektrolytisches Potential EP nicht bekannt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H nicht bekannt.

Literatur.

(a) G. Pellini, Atti d. Reale Accad. dei Lincei Roma [5] **13** II, 275 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 1253; Gaz. chim. ital. **35** I, 514 (1905); Chem. Zentralbl. **1905** II, 354.
(b) E. Müller, Zeitschr. f. phys. Chem. **100**, 346 (1922).

Die schnelle Abscheidung des Tellurs gelingt nach Pellini unter Rotation der Kathode durch Elektrolyse der mit Ammoniumbitartrat versetzten Lösung des Sulfates.

[1]) Elektrochem. Zeitschr. **16**, 281 (1910); Chem. Zentralbl. **1910** I, 1056.

[2]) A. Schleicher und L. Toussaint, bisher nicht veröffentlichte Versuche. — Die Bildung von Zinnwasserstoffen ist unter den genannten Bedingungen noch nicht erwiesen, vielmehr liegt hier die Schwierigkeit in der Vermeidung großkristallinen Metalls. Man kann sich hier wie beim Antimon durch Zusatz von Ammonpersulfat helfen (siehe S. 182).

Man verfährt nach genanntem Autor in folgender Weise. 0,7 bis 1,0 g metallischen Tellurs werden in Salpetersäure gelöst und nach dem Eindampfen mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure erwärmt. Hierauf versetzt man mit 30—40 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniumbitartrat, wodurch der Rückstand glatt in Lösung geht. Man verdünnt mit derselben Tartratlösung auf 250 ccm und elektrolysiert die auf 60° erwärmte Flüssigkeit bei 1,8—2 Volt Klemmenspannung mit einem Strom von 0,12—0,09 Amp. auf 100 qcm Kathodenfläche. Die zylindrische, becherförmige Kathode hat eine mattierte Oberfläche von 110 qcm und rotiert mit 800—900 Touren pro Minute.

Nach Beendigung der Abscheidung unterbricht man den Strom, wäscht das Metall sofort mit luftfreiem, kohlendioxydhaltigem Wasser aus, um jegliche Oxydation zu vermeiden und trocknet dasselbe nach Abspritzen mit Alkohol bei 90—95°.

Pellini erhielt folgende Resultate:

angew. Te	gef. Te	Diff. mg
0,7120	0,7113	— 0,7
1,1247	1,1238	0,9
0,6001	0,5991	- 1,0

An Stelle der becherförmigen Kathode Pellinis lassen sich aller Wahrscheinlichkeit nach mit gleichem Erfolge die Elektrodenformen S_1, T und N anwenden.

G. Gallo[1]) findet die beschriebene Methode für größere Mengen Tellur ungenau und will dasselbe ohne Elektrolytbewegung in 17 Stunden aus einer Natriumpyrophosphatlösung abscheiden[2]).

Einen weiteren Beitrag zum elektrochemischen Verhalten des Tellurs, sowie seiner elektroanalytischen Bestimmbarkeit verdanken wir E. Müller (b). Aus der Messung der kathodischen Zersetzungsspannung ergab sich zunächst das Abscheidungspotential des Tellurs aus H_2TeO_3 in 2n-H_2SO_4 an mit Tellur belegtem Platin gegenüber der Normalkalomelektrode zu — 0,08 Volt. Aus Tellursäure in 2n-H_2SO_4 läßt sich Te nicht abscheiden. Will man es also aus H_2TeO_3 abscheiden, so muß anodische Oxydation vermieden werden, welche in neu-

[1]) G. Gallo, Atti d. Reale Accad. dei Lincei Roma [5] **13** I, 713 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 671.

[2]) F. Jirsa (Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 189 [1922]) hat eine von Gallo (Atti della Reale Accad. d. Lincei [5] **14**, 105 [1905]) angegebene Flußsäurelösung mit Erfolg verwandt.

tralen und alkalischen Lösungen eintritt. Da fernerhin das Potential der Wasserstoffentwicklung bei — 0,345 Volt liegt, waren die Möglichkeiten der Tellurabscheidung gegeben. Sie erfolgt:

Von der tellurigen Säure werden in maximo 0,25 g in 175 ccm 2 n-H_2SO_4 eventuell unter Erwärmen gelöst und bei kräftiger Rührung mit einem kurz geschlossenen Bleisammler 2½ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysiert. Als Elektroden dient ein Paar konzentrischer Platindrahtnetzelektroden nach Winkler. Der Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Er ist hellgrau und festhaftend, die Fällung quantitativ. Wegen weiterer Versuche, welche zu obiger Vorschrift führten, muß auf das Original verwiesen werden.

Bestimmung von telluriger Säure neben Tellursäure.

Nach obigem läßt sich eine Bestimmung beider Säuren nebeneinander leicht ausführen, indem man zunächst wie oben das Tellur der niederen Oxydationsstufe bestimmt, sodann die Lösung eindampft, mit Salzsäure reduziert und nun in gleicher Weise das Tellur der Tellursäure feststellt. Auch hier zeigen die eingegebenen und die gefundenen Werte gute Uebereinstimmung.

Selen.

Atomgewicht Se = 97,2.

Literatur.

(a) E. Müller, Zeitschr. f. phys. Chem. **100**, 346 (1922).

Die Abscheidung dieses Nichtleiters des elektrischen Stromes gelingt nur bei gleichzeitigem Niederschlagen eines anderen Metalles, welches sich mit ihm metallisch leitend legiert. Ein solches ist das Kupfer, dessen Abscheidungspotential in der Nähe desjenigen des Selens liegt.

Wie beim Tellur gelingt nur die Reduktion der niederen Oxydationsstufe. Man benutzt eine Lösung, welche 2 norm. an H_2SO_4 ist und nicht mehr als 0,07 g Se als selenige Säure enthält, versetzt sie mit einer Kupfersulfatlösung genau bekannten Gehaltes, die ebenfalls an H_2SO_4 2 norm. ist, daß die Kupferkonzentration viermal so groß ist, wie die des Selens und elektrolysiert mit konzentrischen Netzelektroden nach Winkler bei kräftiger Rührung an einem kurz geschlossenen Bleisammler 2 Stunden, also etwa solange bis die ano-

dische Sauerstoffentwicklung auf ein Minimum zurückgeht und an neu benetzter Elektrodenoberfläche kein Kupfer mehr niedergeschlagen wird. Waschen und vorsichtiges Trocknen wie bei Tellur.

Eine Trennung Tellur-Selen gelang nicht.

Gruppe II.

Cadmium.

Atomgewicht Cd = 112,4.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,582 mg für $Cd^{\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Cd^{\cdot\cdot}}$ = — 0,420 Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H = 0,392 Volt.

Literatur.

(a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(b) A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904).
(c) H. E. Medway, Amer. Journ. Science Sill. [4] **18**, 56, 180 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 809, 1019.
(d) Ch. P. Flora, Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, **1**, 13, 20 (1905); Amer. Journ. Science Sill. [4] **20**, 454 (1906); Chem. Zentralbl. **1906** I, 400.
(e) Alice L. Davison, Dissertation. Philadelphia 1905; Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1270 (1905); Chem. Zentralbl. **1905** II, 1741.
(f) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Chem. Soc. London **27**, 1527 (1905); Chem. Zentralbl. **1906** I, 593.
(g) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London **91**, 371 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** I, 1460.
(h) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 797 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 743.
(i) Mary E. Holmes und Mary V. Dover, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1251 (1910); M. E. Holmes, ibid. **30**, 1865 (1908); M. V. Dover, ibid. **33**, 1577 (1911);
(k) E. P. Schoch und D. J. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1660 (1916).
(l) J. Alemany, Ann. soc. espan. Fis. Chim. II, **17**, 174; Chem. Zentralbl. **1920** I, 120.
(m) Anna J. Engelenburg, Zeitschr. f. anal. Chem. **62**, 257 (1923).
(n) E. Büttgenbach, Zeitschr. f. anal. Chem. **65**, 452 (1925).

Cadmium läßt sich dank der erheblichen Ueberspannung der Wasserstoffentwicklung an diesem Metall trotz seines gegen die Wasserstoffelektrode um rund 0,4 Volt unedleren Potentials quantitativ aus H-ionenhaltiger, d. h. saurer Lösung abscheiden[1]) (siehe S. 42). Es kommen hierzu in Frage: schwefelsaure, salzsaure und essigsaure

[1]) Vgl. A. Hollard, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**, 217 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** I, 1094.

Lösungen. Flora hat das Verhalten von Nitraten und Chloriden näher untersucht. Hiernach dürfen Nitrate in den sauren Lösungen nicht zugegen sein, da sie infolge ihrer starken depolarisierenden Wirkung das Kathodenpotential so sehr herabsetzen, daß eine quantitative Metallabscheidung nicht mehr möglich ist. J. Alemany (1) fällt dagegen das Metall aus dem Nitrat in schwefelsaurer Lösung. Er verwendet Kupferdrahtnetzelektroden, welche er zunächst versilbert und dann verquickt. Chloride geben angeblich in schwefelsaurer Lösung brauchbare Niederschläge, in essigsaurer jedoch schwammförmiges Metall. Nach Sand und Flora lassen sich höchstens bis 0,15 g Metall festhaftend aus der sauren Lösung reduzieren, während Alice Davison bis 0,6 g hieraus niederschlägt. Schoch und Brown fällen aus salzsaurer Lösung nach vorheriger Trennung von Zinn (siehe S. 337).

Aus alkalischen Elektrolyten können hingegen sowohl bei Gegenwart von Natriumtartrat, wie Cyankalium größere Metallmengen quantitativ erhalten werden. In Kaliumcyanidlösung sind nach Flora Sulfate, Chloride und Nitrate gleich gut verwendbar.

Den Einfluß organischer Stoffe, Erdalkaliacetat, -formiat und -laktat auf die Fällung des Metalls aus seinen mineralsauren Salzen haben M. E. Holmes und M. V. Dover (1) untersucht. Sie hatten die besten Erfolge mit dem Sulfat bei Anwendung schwacher Ströme.

1. Schwefelsaure Lösung.

Die von verschiedenen Autoren zur Schnellfällung des Cadmiums aus seiner schwefelsauren Lösung angegebenen Bedingungen sind in Tabelle 49 (S. 196) enthalten.

Nach Exner fallen die letzten Anteile des nach seinen Angaben reduzierten Cadmiums schwammförmig aus.

Das aus schwefelsaurer Lösung unter den angegebenen Bedingungen mit Ausnahme von Nr. 6 abgeschiedene Metall ist grau und kristallinisch und haftet nur lose.

Bei einer in Gemeinschaft mit Krayer[1]) vorgenommenen Nachprüfung der angegebenen Bedingungen erhielt A. Fischer nach keiner Methode gute Resultate und gelangte zu der unter 6 angeführten Arbeitsweise, die allein ein festhaftendes, weißes Metall bei guten Werten ergab.

Im allgemeinen ist eine zu hohe Acidität (über 2n-H_2SO_4) nicht günstig, aber auch zu geringe führt zu schlechten Ergebnissen, pul-

[1]) A. Fischer und K. Krayer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

Tabelle 49.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cd in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_3	600	0,25—0,55 als $CdSO_4$	120	3—1 ccm H_2SO_4 (1 : 10) vor Schluß + NH_4OH	5	8—9	—	heiß	10—1	Exner (a)
2	T	650 bis 700	0,10 als $CdSO_4$	50	10 Tropfen H_2SO_4 (1 : 10) vor Schluß + NH_4OH	5—6,6 auf 100 cm²	—	—	kalt	15	Medway (c)
3	T	650 bis 700	0,1—0,15 als $CdSO_4$	65 bis 75	12 Tropfen H_2SO_4 (1 : 4)	6—9 auf 100 cm²	8	—	kalt	35	Flora (d)
4	T	650 bis 700	0,1—0,15 als $CdSO_4$	45 bis 50	15 Tropfen H_2SO_4 (1 : 4)	3,0 auf 100 cm²	8	—	kalt	20	Flora (d)
5	S_3	630	0,25—0,61 als $CdSO_4$	90 bis 125	0,5 ccm H_2SO_4 (1 : 10)	3 bzw. 4	12 bzw. 14	—	siedend begonnen	8—9	Davison (e)
6*)	N	600	0,1 als $CdSO_4$	50	15 Tropfen H_2SO_4 (1 : 4) nach 15 Min. + NaOH in Cd äquiv. Menge	1,5 bis 1,4	4,5 bis 4,8	—	kalt	20	A. Fischer**)
7	T	600	0,1 als $CdCl_2$	45	10 Tropfen H_2SO_4 (1 : 4)	6—9	7,8	—	kalt	15	Flora (d)

zu Nr.	angew. Cd	gef. Cd	Diff. mg	Analytiker
1	0,5512	0,5508	0,4	Exner
	0,2756	0,2755	— 0,1	
2	0,1088	0,1083	— 0,5	Medway
	0,1088	0,1093	+ 0,5	
5	0,2867	0,2867	± 0	Davison
	0,5760	0,5762	+ 0,2	
6*)	0,1196	0,1195	— 0,1	Krayer
	0,1196	0,1196	± 0	
7	0,1059	0,1058	— 0,1	Flora

Empfehlenswertes Verfah N

A. Fischer u. K. Krayer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

verigen Niederschlägen. Treadwell[1]) empfiehlt eine [H˙] des eben blau werdenden Kongorots. Je geringer die Acidität des Bades, um so kleiner wähle man die Stromdichte. Zur Fällung aus ganz schwach saurem Bade eignet sich mehr die Fällung nach 2. Die Stromdichte sei nicht zu gering und vor allem gleichmäßig, denn wenn an irgend einer Stelle durch zu geringe Stromdichte eine rauhe Schicht gebildet wird, tritt hier Wasserstoffentwicklung auf, das Metall löst sich, um an den Stellen höherer Stromdichte niedergeschlagen zu werden. Der Niederschlag wird fleckig und wandert zu den Orten höchster Dichte. Aus diesem Grunde unterbricht man auch nicht die Elektrolyse durch Abhebern des sauren Elektrolyten und Ersetzen mit destilliertem Wasser, sondern man hebt die Kathode unter gleichzeitigem Abspritzen langsam heraus. So wird verhindert, daß der Niederschlag bei zu kleiner Stromdichte mit einer immerhin noch sauren Lösung in Berührung kommt und teilweise wieder gelöst wird.

Weiterhin empfiehlt es sich bei Metallmengen unter 0,05 g auf eine Kathode mit glattem Cadmiumbelag — aus cyankalischem Bad — zu fällen oder bekannte Mengen Cd zuzusetzen.

Das Ende der Reaktion wird am Ausbleiben einer Gelbfärbung von CdS in einer Probe erkannt.

Nach Treadwell gelingt die Fällung von 0,2 g Cd aus 0,5n-H_2SO_4-Lösung auf rotierender Zylinderkathode (nicht Netz) von 60 qcm Kathodenoberfläche und 600—800 Touren pro Minute bei Zimmertemperatur durch Kurzschließen an zwei frisch geladene Edisonzellen in 20 Minuten.

M. E. Holmes (i) fällt in der Tiegelkathode (J. Langness, siehe S. 94) 0,2 g Cadmium in Gegenwart von 1 ccm H_2SO_4 (1,09) in der Kälte mit D_{K100} = 0,3—0,5 Amp. aus 65 ccm Elektrolytvolumen bei 300—400 Umdrehungen in 45 Minuten.

Zur Regelung der Acidität verwendet E. Büttgenbach (n) den Zusatz von Hydrosulfat und fällt 0,2 g Cd in der Classenschen Schale aus 150—200 ccm. Er setzt zur $CdSO_4$-haltigen Lösung 2 ccm H_2SO_4 (1,84) und soviel 10—15%ige NaOH, bis eine leichte Trübung auftritt. Nach Zusatz von 6 g $KHSO_4$ wird bei Zimmertemperatur und bei 3,8 Volt elektrolysiert. Tourenzahl etwa 300. Nach 40 Minuten ist die Fällung beendet.

Man halte sich an die gegebenen Fällungsbedingungen, insbesondere Spannung, Tourenzahl und Hydrosulfatzusatz. Bei höherem

[1]) Op. cit. S. 127, siehe auch Zeitschr. f. anal. Chem. **52**, 468 (1913).

Cadmiumgehalt ist letzterer ebenfalls proportional zu erhöhen. Die Gegenwart von Nitraten und Chloriden ist zu vermeiden, auch sei der Gehalt an Na_2SO_4 nicht zu groß. Die erhaltenen Resultate sind um 0,2—0,3 mg niedriger als die durch Abrauchen mit Schwefelsäure erzielten Werte.

Auf die Quecksilberelektrode hat P. Baumann (siehe S. 99) auch Cadmium abgeschieden. Auch hier muß wegen der depolarisierenden Wirkung der Salpetersäure ein schwefelsaurer Elektrolyt verwendet werden (2—4 Tropfen konzentrierter Säure). Die Zersetzung beginnt bei 70° bei über 1,8 Volt. Weitere Angaben über die Elektrolysen werden nicht gemacht.

H. Paweck und E. Walther fällen das Metall auf die starre Quecksilberkathode (siehe S. 100) aus einer Sulfatlösung, welche 4—6 g Ammonsulfat und 0,5 ccm H_2SO_4 enthält. Bei 60° wird mit 3, gegen Ende mit 4 Amp. (ND_{100} = 5 Amp.) und bei 6—7 Volt Spannung während 25 Minuten elektrolysiert. Die Resultate sind gute.

2. *Salzsaure Lösung.*

Nachdem es Schoch und Brown (k) möglich war, das Cadmium nach Abscheidung von Zinn aus salzsaurer Lösung zu fällen, läßt sich jenes auch aus dieser allein niederschlagen.

Man elektrolysiert die 70° heiße Lösung am Doppelnetz mit 1 Amp. bei 1,4—1,8 Volt während 35 Minuten, wobei 0,2—0,3 g Metall aus einem Elektrolyt gefällt werden, welcher in 200 ccm enthält: 10 bis 15 ccm konzentrierte Salzsäure und 2 g Hydroxylaminhydrochlorid oder auch 2 g Hydrazinsulfat. Das Metall liegt am besten als Chlorid vor. Man erhält helle, glatte, gleichmäßige Niederschläge und gute Werte, wenn die Elektrode unter Abspritzen herausgezogen wird (siehe oben). Sind die Niederschläge grobkristallin, so muß längere Zeit bei höherer Temperatur getrocknet werden.

Nach Versuchen des Verfassers mit L. Toussaint[1]) differieren beim Ausgehen von Cadmium (Kahlbaum) die Auswagen gegenüber den Einwagen um — 0,2 mg, wobei im Elektrolyten und im abgespritzten Waschwasser kein Metall mit H_2S mehr nachweisbar ist.

3. *Salz-oxalsaure Lösung.*

Den Gedanken Schoch und Browns, den oxalsauren Elektrolyten dann zu verwenden, wenn in rein salzsaurer Lösung die Metall-

[1]) A. Schleicher und L. Toussaint, bisher nicht veröffentlicht.

abscheidung praktisch aufhört, ohne vollständig zu sein — siehe bei Zinn S. 190 — hat A. J. Engelenburg (m) aufgegriffen. Der Versuch ist hier umso mehr berechtigt, als der oxalsaure Elektrolyt, den A. Classen 1881 einführte, sich gut bewährt hat. Sie arbeitet mit Fischers Apparatur und Doppelnetz und löst das Cadmiumsalz in 10 ccm Salzsäure, verdünnt auf 200 ccm und elektrolysiert während 20 Minuten mit 1 Amp. Alsdann setzt man 20 g $(NH_4)_2C_2O_4$ und 10 – 20 g $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ zu und elektrolysiert weitere 40 Minuten mit 1,2 Amp.

Aus Versuchen mit L. Toussaint[1]) kann Verfasser dies Verfahren nicht empfehlen; es tritt Chlorgeruch auf und der Niederschlag enthält nichtmetallische Abscheidungen, welche aus dem an Salzen gesättigten Elektrolyten stammen und zu Uebergewichten führen.

4. *Acetatlösung.*

Während Exner das Cadmium aus einer neutralen Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat abscheidet und dieser zur Erhöhung der Leitfähigkeit Natriumsulfat zusetzt, benutzen Flora, Davison und Sand eine mit Essigsäure versetzte Acetatlösung des Metalls.

Die Eigenschaften des erhaltenen Cadmiums sind ähnlich wie im Falle der schwefelsauren Lösung, jedoch ist die Neigung zur Schwammbildung noch größer als in dieser. Die bei der Bestimmung einzuhaltenden Bedingungen enthält Tabelle 50 (S. 200).

Die von Sand angegebenen Bestimmungen sind bei begrenztem Kathodenpotential ausgeführt, aber auch hierbei erhielt er ein nur wenig festhaftendes Metall. Die von Fischer bei begrenztem Kathodenpotential unter Nr. 6 angegebenen Versuchsbedingungen ergaben ein Metall von sehr guter Beschaffenheit und vorzügliche Resultate.

Da die günstige Badspannung 2,6 Volt beträgt und die Stromstärke bis zu einem geringen Betrag fällt, kann man hier im Prinzip auch nach einer Kurzschlußmethode arbeiten. Treadwell[2]) benutzt zwei Edisonzellen. Er setzt zum neutralen Bad des Sulfates mit bis zu 0,1 g Metall 3 g $KHSO_4$ und 3 g $NaC_2H_3O_2$, erhitzt auf 70° und fällt bei 800—1000 Touren. Er schaltet anfänglich einen kleinen Widerstand ein, den er im Laufe von 5 Minuten allmählich heraus-

[1]) A. Schleicher und L. Toussaint, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

[2]) Op. cit. S. 129.

Tabelle 50.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cd in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	T	600	0,1—0,15 als $CdSO_4$	60 bis 65	0,5 g Na-Acetat, 1,0 K_2SO_4	3,0 auf 100 cm²	8,0	—	gew.	15—20	Flora (d)
2	S_3	580	0,20—0,40 als $CdSO_4$	90 bis 125	3 g Na-Acetat, 0,25 Essigsäure	5,0	9	—	heiß begonnen	4	Davison (e)
3	T	600	0,10—0,15 als $CdSO_4$	60 bis 65	0,2—0,5 g NaOH + Essigsäure eben sauer 0,5—0,2 K_2SO_4	2,4 bis 3,0 auf 100 cm²	8—12	—	kalt	15—20	Flora (d)
4*)	NN	600 bis 800	bis 0,15 als $CdSO_4$	85 bis 100	2 ccm H_2SO_4, konz. 3⅓ g NaOH, 1¼—2 ccm Eisessig	4—1 bzw. 3—1	2,6—2	1,12 bis 1,20	80° bzw. 70°	13	Sand (g)
5*)	NN	600 bis 800	bis 0,08 als $CdSO_4$	85 bis 100	3 ccm konz. H_2SO_4, 10 ccm NH_4OH konz. 4½ ccm Eisessig	2—0,4	—	1,15 bis 1,20	45°	8	Sand (g)
6*)	NN_1	1200	0,10 als $CdSO_4$	85	2 ccm H_2SO_4 konz., 3⅓ g NaOH, 1,25 ccm Eisessig	2,0 bis 0,4	2,4 bis 2,6	1,12 bis 1,20	80°	10—15	A. Fischer**)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cd	gef. Cd	Diff. mg	Analytiker
1	0,1491	0,1496	+ 0,5	Flora
2	0,1491	0,1491	± 0	Flora
3	0,3573	0,3575	+ 0,2	Flora
4*)	0,1554	0,1554	± 0	Sand
5*)	0,0777	0,0770	- 0.7	Sand
6*)	0,1196	0,1196	± 0	Krayer

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 4, 5 und 6.

**) A. Fischer, bisher nicht veröffentliche Versuche.

nimmt. Wenn auch die letzten Anteile etwas pulverig ausfallen, so liefert die Methode Fehler von nur 0,1—0,2 mg.

M. E. Holmes (i)[1]) fällt 0,2 g Metall bei Gegenwart von 1 g Ammonacetat und 1 ccm Essigsäure (1 Volumen Eisessig + 3 Volumen Wasser) mit 0,3 Amp. in 45 Minuten in fast kochender Lösung. Der Niederschlag ist nicht so festhaftend wie der aus schwefelsaurer Lösung.

5. *Kaliumcyanidlösung.*

Das aus der Kaliumcyanidlösung erhältliche Cadmium ist bei Anwendung jeder beliebigen Elektrodenform und -anordnung dicht, glänzend und von silberweißer Farbe. Der Elektrolyt erhält mit Vorteil einen kleinen Zusatz von Natriumhydroxyd, um ein übermäßiges Schäumen des Bades zu verhindern. Das Cadmium kann sowohl als Sulfat, wie als Chlorid oder Nitrat vorliegen. Die Elektroden erleiden nach Davison nach 20maliger Elektrolyse einen Gewichtsverlust von etwa 4 mg pro Elektrode. Fischer fand eine Gewichtsabnahme der Platinschale von etwa 0,8 mg, der Anode von etwa 0,2 mg pro Versuch.

Die Reduktionsbedingungen nach Exner, Flora und Davison sind in Tabelle 51 (S. 202) enthalten, wozu bemerkt sei, daß der Tiegel T durch das Netz N ohne Aenderung der Versuchsdaten ersetzt werden kann.

W. D. Treadwell[2]) empfiehlt mäßige Stromdichten, 3—4 Amp./qdm und 600—800 Touren. Man setzt zur Sulfatlösung verdünnte reine NaOH zu, bis eine bleibende Fällung auftritt, alsdann weitere 2 bis 3 ccm. Unter beständigem Umschwenken wird nun reinstes KCN in kleinen Dosen zugegeben, bis der Hydroxydniederschlag gelöst und ein Ueberschuß von etwa 0,5 g zugefügt ist. 0,2 g Cd werden in 20—30 Minuten gefällt.

Cadmiumüberzüge.

Einen guten Ueberzug an Cadmium erhält man nach Hollard[3]) aus einer Sulfatlösung, welcher man 4 g NaOH und 8 g KCN zugesetzt hat, mit einem Strom von 0,4 Amp. Er wird wie üblich gewaschen und getrocknet.

---

[1]) Siehe auch unter 1.

[2]) Op. cit. S. 127; siehe auch Zeitschr. f. anal. Chem. 52, 468 (1913).

[3]) Hollard et Bertiaux, Analyse des métaux par électrolyse, 3. Edit. Paris 1919.

Tabelle 51.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Touren-zahl	angew. Cd in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer-Min.	Autor und Literatur-zeichen
							Klemmen-spannung	Kathoden-potential			
1	S_3	600	0,55 als $CdSO_4$	120	5 g NaOH 2 g KCN	5	8	—	heiß	15—10	Exner (a)
2*)	T	600	0,15 als $CdSO_4$	65 bis 70	1,0–1,5 NaOH 0,5 KCN	7,5 auf $100 cm^2$	8	—	kalt	30—35	Flora (d)
3*)	T	600	0,15 als $CdCl_2$	65	1,5 KCN 1,0 NaOH	12 auf $100 cm^2$	7,8	—	kalt	35—40	Flora (d)
4*)	T	600	0,10 als $Cd(NO_3)_2$	65	0,7–1,5 g KCN 0,5 NaOH	7,5 bis 12 auf $100 cm^2$	7,6 bis 7,8	—	kalt	30—45	Flora (d)
	S_3	600	0,35	90 bis 125	2 g NaOH 4 g KCN	5	4	—	heiß	15	Davison (e)
	S_3	600	0,35—0,45	90 bis 125	1 g NaOH 3 g KCN	5	$5^1/_2$	—	heiß	20	Davison (e)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cd.	gef. Cd	Diff. mg	Analytiker
1	0,5530	0,5528	— 0,2	Exner
2*)	0,1491	0,1490	— 0,1	Flora
3*)	0,1324	0,1322	— 0,2	Flora
4*)	0,1073	0,1072	— 0,1	Flora
5	0,3565	0,3564	— 0,1	Davison
6	0,3565	0,3563	— 0,2	Davison
	0,4568	0,4569	+ 0,1	

) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 2, 3 und 4.

6. *Ammoniakalische Lösung.*

Zu gleich guten Resultaten gelangt man nach Treadwell[1]) bei der Schnellfällung aus ammoniakalischer Lösung. Wenn in einer solchen auch das Cadmiumpotential um 0,2 Volt unedler wird, so wird doch das Wasserstoffpotential gegenüber einer 0,1 n-sauren Lösung um rund 0,5 Volt erhöht, so daß es gelingt, die Hauptmenge

[1]) Op. cit. S. 125.

des Metalls ohne Wasserstoffentwicklung zu fällen. Aus ruhendem Elektrolyt hatte E. F. Smith[1]) keine befriedigenden Resultate, dagegen wohl bei rotierender Anode. Er gibt zur Metallsalzlösung soviel Ammoniak, bis der entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, fügt 10 ccm einer mit Ammoniak neutralisierten Schwefelsäure (1:10) hinzu, verdünnt auf 125 ccm und elektrolysiert mit 5 Amp./qdm und 6,5 Volt. In 10 Minuten ist die Fällung von etwa 0,3 g vollständig.

Treadwell fügt zur neutralen Lösung des Sulfats oder Chlorids oder Nitrats 5 g $(NH_4)_2SO_4$ + 20 ccm NH_4OH (0,91), verdünnt auf 120 ccm, erwärmt auf 40—50° und elektrolysiert an Netzanode und Zylinderkathode oder Schale mit rotierender Scheibe. Den Strom entnimmt er zwei durch das Bad kurz geschlossenen Edisonzellen. Stromdichte etwa 2—0,7 Amp.-qdm, Tourenzahl 800—1000, Fällungsdauer für 0,2—0,3 g Cd 20 Minuten. Der Niederschlag ist gegen Ende leicht etwas pulverig.

7. *Alkalische Tartratlösung.*

Sand schlägt für die Reduktion bei begrenztem Kathodenpotential eine mit Natriumhydroxyd und -tartrat versetzte Cadmiumsulfatlösung vor. Bei der Fällung ist nach Sand folgendes zu beachten. Das Natriumtartrat wird durch den Strom zu Natriumoxalat oxydiert, das die Abscheidung der letzten Metallmengen sehr erschwert, ja sogar verhindert. Es ist daher erforderlich, den Elektrolyten gegen Ende mit Schwefelsäure schwach anzusäuern und sodann mit Ammoniak wieder schwach alkalisch zu machen, worauf jedoch die letzten Mengen etwas pulverig abgeschieden werden. Die Fällung muß ferner bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden, da in der Hitze ein unlösliches Cadmiumsalz ausgeschieden wird. Die im übrigen zu befolgenden Angaben enthält Tabelle 52.

Tabelle 52.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cd in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	NN	600	0,4—0,5 als Metall	85 bis 100	2 ccm H_2SO_4 konz. dazu 8 g Na-Tartrat 5 g NaOH	5—0,3	2,9 bis 2,3	1,45 bis 1,60	kalt	10—15	Sand

[1]) E. F. Smith, Elektro-Analysis, 6. Edit. Philadelphia p. 95.

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cd	gef. Cd	Diff. mg	Analytiker
1	0,3980	0,3983	+ 0,3	Sand
	0,4892	0,4890	— 0,2	

Kollock und Smith bestimmen das Cadmium aus der Sulfatlösung unter Benutzung der Quecksilberkathode.

Zink.

Atomgewicht Zn = 65,37.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp.-Sek. = 0,339 mg für $Zn^{\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Zn^{\cdot\cdot}}$ = — 0,77 Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H = 0,482 Volt.

Literatur.

(a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(b) H. E. Medway, Amer. Journ. Science Sill. [4] **18**, 56, 180 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 809, 1019; Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 114 (1904).
(c) A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904).
(d) L. H. Ingham, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1269 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 1758.
(e) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1255 (1905); Chem. Zentralbl. **1905** II, 1284.
(f) T. S. Price und G. H. B. Judge, Chem. News **94**, 18 (1906); Chem. Zentralbl. **1906** II, 630.
(g) A. Fischer, Chem. Ztg. **31**, 25 (1907).
(h) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 797 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 743.
(i) H. J. S. Sand, Journ. Amer. Chem. Soc. London **91**, 374 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** I, 1460.
(k) T. S. Price, Trans. Farad. Soc. **3**, 88 (1907); Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 3 (1908).
(l) F. C. Frary, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 2247 (1907).
(m) T. S. Price, Chem. News **97**, 89 und 99 (1908).
(n) W. Böttger, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 1824 (1909).
(o) H. Alders und A. Stähler, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 2685 (1909).
(p) E. B. Spear, E. E. Wells, B. Dryer, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 530 und 533 (1910).
(q) J. H. Buckminster und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1471 (1910).
(r) H. J. S. Sand und W. M. Smalley, Chem. News **113**, 14 (1911).
(s) T. S. Price und A. W. T. Hyde, Journ. Soc. Chem. Ind. **30**, 391 (1911).
(t) O. L. Barneby, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1144 (1914).

(u) J. Alemany, Ann. soc. espan. Fis. Quim. II. **17**, 174; Chem. Zentralbl. **1920** II, 120.
(v) Anna J. Engelenburg, Zeitschr. f. anal. Chem. **62**, 257 (1923).
(w) K. Breisch, Zeitschr. f. anal. Chem. **64**, 13 (1924).
(x) H. Paweck und E. Walther, Zeitschr. f. anal. Chem. **64**, 89 (1924).

Eine wertvolle Bereicherung der Verfahren zur praktischen Zinkbestimmung bedeutet eine elektrolytische Schnellbestimmung des Metalls.

Die Zahl der hier vorgeschlagenen Elektrolyte ist ungewöhnlich groß und bekundet das diesem Metall entgegengebrachte große Interesse[1]).

Zink läßt sich ähnlich dem Cadmium dank dem sehr hohen Widerstand, den die Wasserstoffentwicklung an ihm erfährt, trotz seines gegenüber der Wasserstoffelektrode um etwa 0,5 Volt unedleren Potentials aus saurer Lösung quantitativ durch Elektrolyse abscheiden. Naturgemäß darf die Säurekonzentration eine durch Rechnung auffindbare Grenze nicht überschreiten (siehe S. 28 und 41). Als Säuren kommen in Betracht: Schwefelsäure, Essigsäure und Ameisensäure, neuerdings auch Citronensäure und Salzsäure. Nitrate dürfen aus dem gleichen Grunde, wie er bei Cadmium erörtert wurde, nicht zugegen sein. Chloride setzen die Güte des Metalls herab.

Zink läßt sich ferner aus dem komplexen Oxalat- und Cyaniddoppelsalz und schließlich aus ammoniakalischen und rein alkalischen Lösungen schnellelektrolytisch bestimmen. Auch in diesen Elektrolyten sind Sulfate erwünscht; Chloride und Nitrate sind zu vermeiden, da sie die Beschaffenheit des Zinks beeinträchtigen, wenn sie auch das Resultat nicht beeinflussen. In der ammoniakalischen Lösung stören Chloride nicht, in der alkalischen ebenfalls nicht. Nitrate werden nach K. Breisch (w) mit Formaldehyd zerstört (siehe 7).

Zink bildet mit dem Platin eine schwer zu entfernende Legierung. Es ist deshalb erforderlich, die Platinkathode durch einen Ueberzug von Kupfer oder Silber zu schützen (t), oder aber statt Platinkathoden solche aus Nickel zu verwenden. Letztere haben sich gerade für die Zinkfällung gut bewährt (l und r). Die Verwendung der Quecksilberkathode (e und f), besonders für Zink, hat Böttger (n) bearbeitet und kam zu befriedigenden Resultaten, dagegen bevorzugen sie Alders und Stähler (o) nur für die Hg-, Cu- und Ag-Bestimmung. Alemany (u) verwendet eine amalgamierte

[1]) Vgl. u. a. H. Nissenson, Die Untersuchungsmethoden des Zinks. Die chemische Analyse 1907, Bd. II, S. 68—71 und 132.

Cu-Kathode zur Zinkfällung sowohl aus saurem wie alkalischem Elektrolyt. Ebenso empfehlen H. Paweck und E. Walther (x) erneut die starre Quecksilberkathode.

Treadwell[1]) empfiehlt ungeschützte Platinkathoden nach der Säurebehandlung in der Besenflamme des Gebläses zu glühen, wodurch die aufgerauhten, schwarzen Platinteilchen wieder zu glatter, glänzender Oberfläche zusammensintern.

Die Resultate neigen im allgemeinen dazu, etwas zu hoch auszufallen und zwar wohl infolge von Oxydation. Spear (p).

Das Ende der Fällung resp. ihre Vollständigkeit wird durch die Kaliumeisencyanidprobe angezeigt.

1. *Schwefelsaure Lösung.*

Nach Price und Judge ist außer dem Gehalte an freier Schwefelsäure vor allem die Temperatur der wichtigste Faktor für die quantitative Abscheidung des Zinks aus der schwefelsauren Lösung, und zwar darf dieselbe im Laufe der Fällung 14° nicht überschreiten. Es ist deshalb erforderlich, den Elektrolyten durch Eiswasser von außen zu kühlen.

Ist hingegen in der Lösung Natriumsulfat enthalten, so darf die Temperatur bis 45° steigen. Nach Hollard und Bertiaux[2]) hätte diese Erscheinung ihren Grund in einer Komplexbildung des Wasserstoffions mit dem Natriumsulfat, wodurch die Abscheidungsspannung des Wasserstoffes erhöht würde. Genügend erwiesen ist jedoch diese Erklärung noch nicht.

Die Dauer der Abscheidung beträgt nach Price und Judge 40 Minuten, wenn man die Elektrolyse mit 0,25 Amp. beginnt und die Stromstärke von 5 zu 5 Minuten um 0,5 Amp. bis zum schließlichen Werte von 2 Amp. steigert (Tabelle 53). Der Gehalt an Schwefelsäure darf die Konzentration von $^1/_6$ Normalität nicht überschreiten. Price und Judge benutzen einen rotierenden Drahtnetzzylinder. Nach Versuchen von A. Fischer kann statt dessen mit Vorteil ein auf einem Glas- oder Porzellanzylinder befestigtes Platinnetz benutzt werden.

Price und Judge benutzten eine versilberte Kathode, während Verfasser eine verkupferte vorzieht. Das reduzierte Zink ist grau, kristallinisch und haftet fest an der Kathode.

[1]) Op. cit. 132.

[2]) A. Hollard und Bertiaux, Metallanalyse 1906, S. 24.

Tabelle 53.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Zn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1*)	N	300 bis 500	0,20 als $ZnSO_4$	50 bis 60	am Schluß der Reduk. $^1/_{20}$ n an freier H_2SO_4	0,25 bis 2,0	4,0 bis 5,5	—	$\lesseqgtr$ 14°	40	Price u. Judge (f)
2	N	300 bis 500	0,20 als $ZnSO_4$	50 bis 60	2 g Na_2SO_4	0,5 bis 2,0 bzw. 2,0	3 bis 5,8	—	kalt anges.	6 bzw. 17	Price u. Judge (f)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Zn	gef. Zn	Diff. mg	Analytiker
1*)	0,2274	0,2274	±0	Price u. Judge
1*)	0,2274	0,2269	−0,5	Price u. Judge
2	0,2274	0,2269	−0,5	Price u. Judge

*) Empfehlenswertes Verfahren: Nr. 1.

Kollock und Smith, sowie Price und Judge schlagen vor, das Zink aus der Sulfatlösung auf eine gewogene Quecksilberkathode niederzuschlagen (siehe oben). Auch W. Böttger (n) hat sich mit Erfolg der flüssigen Quecksilberkathode bedient. Er fällt auf die S. 99 beschriebene Kathode bei einer Oberfläche von etwa 6,6 bis 7,5 qcm und bei einer 500—800 Touren machenden Anode 0,2 g Zn, welches als Sulfat vorliegt, aus einem Volumen von nicht über 50 ccm. Der Elektrolyt enthält 4 Tropfen = etwa 0,13 g Schwefelsäure. Die Stromstärke entspricht bei 10 Volt Badspannung einer Stromdichte von 30—26 oder auch 15—13 Amp. pro 100 qcm. Da die Temperatur des Bades während der Elektrolyse ansteigt und damit die Gefahr eines Verspritzens von Quecksilbertröpfchen an die 2 cm entfernte Anode entsteht, ist es zweckmäßig die Stromstärke nicht über 2 oder auch nur 1 Amp. ansteigen zu lassen. Die Dauer der Elektrolyse betrug 30 bzw. 45 Minuten. Vor Unterbrechung der Elektrolyse wird mit 2 n-Natriumacetatlösung gewaschen und nach Abstellen von Rührer und Strom die Flüssigkeit abgehebert. Alsdann wird mit Wasser gewaschen und mit Methylalkohol und Aether getrocknet, dessen

letzte Reste durch Ueberblasen von Luft während 10 Minuten entfernt werden. Dabei wird das Gefäß geschlossen gehalten; durch ein mittels doppelt durchbohrten Kork eingeführtes Glasrohr trifft die Luft in geeigneter Weise auf die Metalloberfläche und tritt durch ein Glasrohr in der zweiten Bohrung wieder aus.

Obgleich sich beim Auswechseln des Spülwassers durch den Alkohol ein dünner Ueberzug von der Metalloberfläche ablöst und die eingedampften Waschwässer die Zinkeisen(II)cyanidreaktion zeigen, sind die erhaltenen Resultate ausgezeichnete. Die genannten Verluste beim Auswaschen beobachteten auch H. Alders und A. Stähler (o) in größerem Umfang; sie waren so groß, daß die Genauigkeit beeinträchtigt wurde.

Bei Verwendung der von Paweck und Walther (x) empfohlenen starren Quecksilberelektrode (ihre Bereitung siehe S. 100) werden etwa 0,3 g Zn aus einer mit 6—8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angesäuerten Sulfatlösung bei Zimmertemperatur aus 100 ccm Volumen mit $ND_{100} = 5$ Amp. und bei 6—8 Volt Spannung in 25 bis 30 Minuten abgeschieden. Der Fehler betrug nur wenige Hundertstel Prozent Uebergewicht oder war gleich Null.

Der festhaftende, hellgraue Niederschlag wird nach 10minutigem Belassen im Exsikkator gewogen. Nach Behandeln in verdünnter Salzsäure, Waschen und Trocknen ist das Netz für eine neue Fällung wieder bereit.

Seihser gelang im Paweckschen Laboratorium auch die Fällung auf einer reinen Messingelektrode. Sie erfolgt aus dem 80° heißen Bade, das mit 5—6 Tropfen Schwefelsäure und 3 g K_2SO_4 versetzt war unter den gleichen weiteren Bedingungen. Der Fehler war gelegentlich etwas höher.

2. *Salzsaure Lösung.*

Aus salzsaurer Lösung gelang Anna J. Engelenburg (v) die Zinkfällung unter Zusatz von Hydroxylamin und starker Kühlung, um eine zu heftige Chlorentwicklung und damit Wiederlösung des Metalles zu vermeiden. Sie arbeitet mit A. Fischers Apparatur und gibt folgende Anweisung. 1 g Zinksulfat wird in 1,5 ccm konzentrierter HCl gelöst, 2 g Hydroxylaminhydrochlorid hinzugefügt, bei 18° unter ständiger Kühlung zur Erhaltung dieser Temperatur elektrolysiert, bei 4 Amp. beginnend, auf 6—8 Amp. steigend. Die Spannung beträgt etwa 4 Volt.

Verfasser konnte die Befunde Engelenburgs nicht bestätigen.

Es wurde in gemeinsamer Arbeit mit L. Toussaint sowohl die Säurekonzentration, die Temperatur wie die Dauer ohne Erfolg verändert[1]).

3. *Essigsaure Lösung.*

Die Essigsäure ist eine viel schwächere Säure als die Schwefelsäure. Das Zink läßt sich also aus einer mit Essigsäure versetzten Lösung noch bei großen Konzentrationen derselben und zwar rascher quantitativ abscheiden als aus der schwefelsauren Lösung. Auch hier ist die Temperatur der Flüssigkeit von besonderem Einfluß auf den quantitativen Verlauf der Reduktion. So darf dieselbe nach Sand bei merklichem Gehalt an freier Säure 30^0 nicht überschreiten. Es wird dies gewährleistet durch Kühlung des Elektrolyten mit kaltem Wasser. Exner, der mit äußerst schwach saurem Bade arbeitet, erhitzt dasselbe vor Beginn der Fällung zum Sieden.

Das aus der essigsauren Lösung reduzierte Zink ist grau, kristallinisch, jedoch dichter als das aus der Sulfatlösung erhaltene Metall, aber in seiner Beschaffenheit nur befriedigend bei Benutzung von Netzkathoden.

Die von verschiedenen Experimentatoren gefundenen Versuchsbedingungen sind in Tabelle 54 (S. 210) aufgeführt.

Eine von Price (m) empfohlene Lösung sei an dieser Stelle erwähnt. Er fällt 0,2 g Zn aus $ZnSO_4$-Lösung, welcher 2 g Na_2SO_4 und 1 g $Na(C_2H_3O_2)$ pro 1 g $ZnSO_4$ zugesetzt waren, auf rotierender Kathode bei 600—700 Touren mit 2 Amp. in 14 Minuten.

Paweck und Walther (x) fällen das Metall auf die starre Quecksilberkathode (siehe S. 100) aus der mit 3 g Na-Acetat und 0,2 ccm 30 %ige Essigsäure versetzten Sulfatlösung bei 60—70° C mit ND_{100} = 4 Amp. und bei 11—14 Volt. Etwa 0,16 g Zn werden mit 0,17 % Uebergewicht in 20 Minuten gefällt.

4. *Ameisensaure Lösung.*

Ingham bevorzugt zur Schnellfällung des Zinks die ameisensaure Lösung dieses Metalls und erhält aus derselben in 20 Minuten sehr festhaftende Metallniederschläge auf der versilberten Schalenkathode. Die Reduktion ist schneller beendigt als in der essigsauren Lösung. Es gelten die in Tabelle 55 angeführten Bedingungen, von denen einige von Fischer geprüft sind. Das reduzierte Zink ist grau,

[1]) Schleicher und Toussaint, unveröffentliche Versuche.

Tabelle 54.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Tourenzahl	angew. Zn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_3	600 bis 800	0,25—0,50 als $ZnSO_4$	125	1—3 g Na-Acetat 0,2 ccm Essigsäure 30 %ige	4	10—18	—	heiß	10—15	Exner (a)
2	S_1	600 bis 800	0,25—0,50 als $ZnSO_4$	125	3 g Na-Acetat 0,2 ccm Essigsäure 30 %ige	4	6,5 bis 8,7	—	20°	15	Fischer u. Boddaert (c)
3	S_3	230 bis 560	0,25—0,50 als $ZnSO_4$	125	3 g Na-Acetat 4—6 ccm Essigsäure 30 %ige	4	12—17	—	heiß	10—15	Ingham (d)
4*)	NN	600 bis 800	0,25 als $ZnSO_4$	85 bis 100	3 ccm H_2SO_4 konz. 5½ g NaOH 1,25 ccm Eisessig	3—4	3,6 bis 4,2	1,45 bis 1,50	kalt	13	Sand (i)
5*)	NN	600 bis 800	0,60 als $ZnSO_4$	85 bis 100	1½ ccm H_2SO_4 konz. 3⅓ g NaOH konz. 1½ ccm Eisessig	3	4—4,5	—	kalt	30	Sand (i)
6*)	NN	600 bis 800	0,50 als $ZnSO_4$	85 bis 100	1¼ ccm H_2SO_4 konz. 3½ g NH_4OH konz. 1½ ccm Eisessig	3	—	—	kalt	30	Sand (i)
7*)	NN	600 bis 800	0,50 als $ZnSO_4$	85 bis 100	1¼ ccm H_2SO_4 konz. 4½ g NH_4OH konz. 2½ ccm Eisessig 2½ g NH_4-Acetat	3—4	3,6 bis 4,2	—	kalt	30	Sand (i)
8*)	NN_1	1200	0,4 als $ZnSO_4$	100	1 ccm H_2SO_4 konz. 5 ccm konz. NH_4OH 1½ ccm Eisessig 2½ g NH_4-Acetat	3	4,1 bis 4,2	—	<30°	30	A. Fischer**)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Zn	gef. Zn	Diff. mg	Analytiker
1	0,2502	0,2502	± 0	Exner
	0,5004	0,5001	− 0,3	
2	0,2249	0,2250	+ 0,1	Fischer u. Boddaert
	0,2249	0,2251	+ 0,2	
4*)	0,2529	0,2540	+ 1,1	Sand
5*)	0,6175	0,6168	− 0,7	Sand
6*)	0,4943	0,4944	+ 0,1	Sand
7*)	0,4943	0,4945	+ 0,2	Sand
8*)	0,4089	0,4089	± 0	v. d. Maaren-Jansen
	0,4005	0,4002	− 0,3	
	0,3092	0,3096	+ 0,4	Hilbing

Die Platinkathode ist in allen Versuchen mit Ausnahme von 1 verkupfert, in 1 versilbert.

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 4, 5, 6, 7 und 8.

**) A. Fischer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

kristallinisch und auf der Schale häufig ungleichmäßig, auf einem Netz hingegen stets gut. Verfasser kann dies durchaus bestätigen.

Tabelle 55.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Tourenzahl	angew. Zn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_3	300	0,25 als $ZnSO_4$	125	5 g Na_2CO_3 + HCOOH, so daß Reaktion schwach sauer	5	8	—	heiß	20	Ingham (d)
2	S_1	300	0,25 als $ZnSO_4$	125	2 g NaCOOH 3 ccm HCOOH (30 %)	4,5 bis 4,7	15—11	—	kalt anges.	25	A. Fischer (g)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Zn	gef. Zn	Diff. mg	Analytiker
1	0,2490	0,2490	± 0	Ingham
2	0,2594	0,2595	+ 0,1	Steinschneider

Nach Versuchen des Verfassers mit F. Timmers[1]) sollte die Zinkfällung, wenn man nicht besonders stark kühlen will, wie es die Fällung aus dem schwefelsauren Elektrolyt erheischt, nicht bei Konzentrationen des Wasserstoffions über $10^{-3,6}$ — $10^{-4,0}$ für den essigsauren bzw. ameisensauren Elektrolyten angefangen werden. Vor allen Dingen zeigten die Messungen mit Hilfe der Wasserstoffelektrode, daß die Fällung stets unvollständig war, wenn das Bad am Ende der Elektrolyse einen p_H-Wert kleiner als 3,4—3,5 aufwies.

Die Aenderung der Wasserstoffionenkonzentration ist nun eine verschiedene, je nachdem ob Natrium- oder Ammoniumsalze oder keins von beiden im Elektrolyt vorhanden sind. Sind Ammonsalze in dem nach Nr. 8 der Tabelle 54 vorgeschriebenen Maße zugegen, so beobachtet man ein Steigen des p_H-Wertes, was wohl auf anodische Zerstörung des Essigsäurerestes namentlich gegen Ende der Elektrolyse zurückzuführen ist. Die Acidität nimmt zu je weniger Ammonsalz vorhanden ist und ihr Zuwachs ist am stärksten, wenn es ganz fehlt. Dies gilt für das Natriumsalz in verstärktem Maße. Es ist aber zu vermeiden, da es infolge kathodischer Abscheidung zu Uebergewichten führt.

Die Fällungen erfolgten aus dem essigsauren Elektrolyt für 0,21 g Zn mit 4 Volt, 4 Amp. in 25 Minuten, aus dem ameisensauren mit 5 Volt, 3 Amp. in 30 Minuten (Nr. 2, Tabelle 55 auf NN_1).

Man ist gerade beim Zink oft in der unangenehmen Lage, die Acidität des Elektrolyten nicht zu kennen, wenn seiner Abscheidung andere vorausgingen (siehe Bronze, Messing u. a.). Da man nun heute dank der einfacheren im Handel erhältlichen Apparate[2]) den p_H-Wert einer Lösung schnell bestimmen kann, so kann man sich auch vor und eventuell auch nach der Elektrolyse von diesem Wert überzeugen.

5. *Citronensaure Lösung.*

Aus citronensaurer Lösung fällt W. M. Smalley (r) das Zink auf verkupferte Platin- oder Nickelnetzkathoden. Ausgehend vom reinen Metall (Kahlbaum), welches er in Salpetersäure löst, alsdann in Sulfat überführt, fällt und löst er es wieder in überschüssiger Natronlauge. Vor Beginn der Elektrolyse wird mit Citronensäure angesäuert und die Acidität durch weiteren Zusatz an dieser Säure aufrecht erhalten, was durch Tüpfelproben auf Lackmuspapier festgestellt wird. Während der Elektrolyse wird durch Einstellen in ein

[1]) A. Schleicher und F. Timmers, bisher unveröffentliche Versuche.
[2]) Z. B. Doppelkeilkolorimeter (Lautenschläger, München).

Gefäß mit kaltem Wasser gekühlt. Die Fällungsbedingungen sind: 0,01—0,4 g Zn, 5—3 Amp., 5,8—5,1 Volt, 17—23° C und 25—60′. Gegenüber der essigsauren Lösung neigen die Auswagen hier nicht so sehr zu Uebergewicht wie dort, doch braucht die Analyse längere Zeit bis zur vollständigen Entfernung allen Metalls. Bezüglich der Elektrodenform und anderer Angaben sei auf das Original verwiesen.

6. *Kaliumoxalatlösung.*

Die von Classen[1]) für die Zinkfällung zuerst angewandte Kaliumoxalatlösung wird von Medway auch für die Schnellfällung auf eine rotierende Tiegelkathode erfolgreich benutzt, während Fischer und Boddaert mit diesem Elektrolyten bei Zusatz von Weinsäure kein günstiges Resultat erzielen konnten. Ein Ueberziehen der Platinkathode mit Kupfer oder Silber soll nach Medway nicht erforderlich sein, da das Zink sich unter Bewegung des Elektrolyten nicht mit dem Platin legiere. Ammoniumoxalat verzögert die Reduktion, so daß also Ammoniumsalze zuvor durch Alkalihydroxyd zersetzt werden müssen. Die von Medway gemachten Angaben sind in Tabelle 56 enthalten.

Tabelle 56.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Zn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	T	650 bis 700	0,05—0,10 als $ZnSO_4$	50	4 g $K_2C_2O_4$	6,6 bzw. 8,3 auf 100cm²	—	—	kalt	25—30	Medway (b)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Zn	gef. Zn	Diff. mg	Analytiker
1	0,0553	0,0556	+ 0,3	Medway
	0,0553	0,0552	— 0,1	
	0,0993	0,0991	— 0,2	

[1]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl. S. 178.

Mit einem durch Rührvorrichtung bewegten Elektrolyt verfahren v. Miller und Kiliani[1]) wie folgt: Man löst in der verkupferten Platinschale 4 g $K_2C_2O_4$ und 3 g K_2SO_4 in Wasser und fügt hierzu (nicht umgekehrt) die sorgfältig mit KOH neutralisierte, höchstens 0,3 g Zink enthaltende Lösung von Zinksulfat oder -nitrat (nicht Chlorid) und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit $ND_{100} = 0,5$ Amp. Dauer der Abscheidung 2—3 Stunden. Die Lösung darf keine Ammonsalze und keine Chloride enthalten.

7. *Alkalihydroxydlösung.*

Die Alkalizinkatverbindung[2]) eignet sich am besten von allen Elektrolyten zur Bestimmung des Zinks, sie hat auch die Cyanidmethode verdrängt, welche ebenfalls alkalische Elektrolyte benötigt und zudem nicht ohne Platinverluste durchführbar ist. Das Metall ist von tadelloser Beschaffenheit, hell und dicht. Das Zink muß als Sulfat vorliegen, vorhandene Ammoniumsalze sind zuvor durch Austreiben des Ammoniaks zu zersetzen. Die Menge des anzuwendenden Alkalis, sowie die Stromstärke können in weiten Grenzen variieren. (Tabelle 57).

K. Breisch (w) zerstört vorhandene Nitrate in salz- oder schwefelsaurer Lösung mittels Paraformaldehyd (käuflich Trioxymethylen) bei Kochtemperatur. Die lebhafte Reaktion verläuft gemäß $4 HNO_3 + CH_2O = 3 H_2O + CO_2 + 4 NO_2$ und verlangt viel Säure (8 Gewichtprozent HCl oder 11 % H_2SO_4). Wenn möglich verwende man HCl, da das beim Alkalischmachen der Lösung sich bildende K_2SO_4 schwerer löslich ist als KCl.

Da sich namentlich in verdünnten Lösungen der Ueberschuß an Formaldehyd verharzt, so daß sich weiße Flocken abscheiden, die zwar im alkalischen Elektrolyt wieder verschwinden, aber eine schwach bräunliche, trübe Lösung hinterlassen, aus welcher Zn mit 5 % Uebergewicht ausfällt, muß jener Ueberschuß in der alkalischen Lösung durch H_2O_2 (30 ccm 10%iges) unter Kochen zerstört werden.

Gefällt wurde auf Silberdrahtnetzkathode mit einer Stromdichte $ND_{100} = 3$ Amp., 4—5 Volt, 500 Touren während 30 Minuten für 0,25 g Zn. Der Elektrolyt hat in einem Volumen von etwa 155 ccm 20—25 g KOH und wird auf etwa 80° erwärmt.

J. W. Springer elektrolysiert aus nitrathaltiger Lösung (siehe bei Messing).

---

[1]) Vgl. A. Classen, op. cit. 179.

[2]) Vgl. H. Nissenson, Die chemische Analyse 1907, Bd. II, S. 22, 23 und 25.

Tabelle 57.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Touren-zahl	angew. Zn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmen-spannung	Volt Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
1	S_3	600 bis 800	0,5 als $ZnSO_4$	125	5—12 g NaOH	5	5—6	—	heiß	15	Exner (a)
2	S_3	230	0,25 als $ZnSO_4$	125	6 g NaOH	5	8	—	heiß	20	Ingham (d)
3	S_3	230	0,50 als $ZnSO_4$	125	6 g NaOH	5	6	—	heiß	30	Ingham (d)
4	S_1	600 bis 1000	0,25 als $ZnSO_4$	125	20 g KOH	4	3	—	95°	15	Fischer u. Boddaert (c)
5*)	NN_1	800 bis 1000	0,2 als $ZnSO_4$	100	3—5 g NaOH	2,0	4	—	kalt angesetzt Temp. steigt bis 60°	30	A. Fischer**)
6*)	NN_1	800 bis 1000	0,4 als $ZnSO_4$	100	3—5 g NaOH	3 bzw. 5	3,9 bis 4,0	—	kalt angesetzt Temp. steigt bis 60°	20 bzw. 15	A. Fischer**)
7*)	NN_1	800 bis 1000	0,4 als $ZnSO_4$	100	3—5 g NaOH	10—6	4,1	—	kalt angesetzt Temp. steigt bis 60°	5	A. Fischer**)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Zn	gef. Zn	Diff. mg	Analytiker
1	0,5004	0,5003	− 0,1	Exner
2	0,2490	0,2490	± 0	Ingham
3	0,4780	0,4780	± 0	Ingham
4	0,2249	0,2259	+ 1,0	Fischer u. Boddaert
5*)	0,2000	0,2002	+ 0,2	van der Maaren-Jansen
6*)	0,4005	0,4005	± 0	van der Maaren-Jansen
7*)	0,4005	0,4010	+ 0,5	van der Maaren-Jansen
7*)	0,4682	0,4686	+ 0,4	Hilbing

In den Versuchen 1—3 wurden versilberte, in den übrigen verkupferte Kathoden angewandt.

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 5, 6 und 7.

**) A. Fischer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

Zur Erzielung eines guten Niederschlages ist die Netzkathode am geeignetsten. Tabelle 57 (S. 215) enthält die Versuchsdaten für den Elektrolyten. In der Schale wird das reduzierte Metall zuletzt stets

etwas pulverig. Mit Hilfe der Netzelektroden NN_1 läßt sich die Dauer der Schnellfällung des Metalls auf 5 Minuten herabsetzen. Auf Vollständigkeit der Fällung prüfe man hier durch Zusatz von Na_2S. Das Zink muß schnell und gründlich ausgewaschen und bei niederer Temperatur getrocknet werden, da es außerordentlich leicht oxydierbar ist.

Auf die starre Quecksilberelektrode fällen Paweck und Walther (x) 0,15—0,29 g Zn aus der mit 8 g NaOH alkalisch gemachten Sulfatlösung in 20—25 Minuten mit ND_{100} = 5 Amp. bei 3—4 Volt in der Siedehitze. Die Auswagen weisen ein Uebergewicht von einigen Zehntel Milligramm auf. Ueber die Bereitung der Elektrode siehe S. 100.

8. *Cyankalischer Elektrolyt.*

Im cyankalischen Elektrolyt tritt Cyankalium als Komplexbildner hinter dem stets gleichzeitig zugesetzten freien Alkali zurück. Da fernerhin stets auch anodisch gelöstes Platin bei dem hohen Kathodenpotential reduziert wird und man daher immer mit Uebergewichten zu rechnen hat, wird hier auf die Wiedergabe einer von A. Fischer an dieser Stelle gemachten Methode verzichtet. Dagegen sei hier ein Versuch von I. H. Buckminster und E. F. Smith (q) erwähnt, welche an Stelle von 20 g KOH, wie sie Fischer vorschlägt, 20 ccm Ammoniak (0,96) treten lassen. Dieser Zusatz erfolgt zur Lösung des eben mit Alkali gefällten Hydroxyds in Cyankalium, ohne daß auch hiervon ein Ueberschuß vorhanden ist. Die Fällung erfolgt aus 100 ccm Volumen auf eine Tiegelkathode, welche versilbert ist, gegenüber einer rotierenden flachen Platinspiralanode mit 2 Amp. bei 5 Volt Spannung in 15—30 Minuten. Daten über Analysenresultate werden nicht gegeben; auch eignet sich das Verfahren nicht zur Trennung des Zinks von stärkeren Komplexbildnern wie Nickel und Kobalt.

Da es demnach gelingt, in weniger als 20 Minuten aus der Zinkatlösung bei geeigneter Apparatur eine genaue Zinkbestimmung vorzunehmen, so liegt hiermit eine Methode vor, die in gewissen Fällen als Ersatz für die Zinktitration dienen kann.

9. *Ammoniakalische Lösung.*

Gut bewährt hat sich auch eine ammoniakalische Lösung, deren Zusammensetzung L. H. Ingham [1]) angegeben hat. Sie hat in die Lehrbücher von A. Classen und E. F. Smith Eingang gefunden, weil sie sich für die Zinkbestimmung in Blenden als geeignet erwies

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1280 (1904).

(siehe daselbst). W. D. Treadwell bezeichnet sie als recht empfindlich und erzielt brauchbare Resultate nur bei vorsichtigem Arbeiten.

Nach Ingham erhält man gerade auf bewegten Elektroden und auch in Gegenwart von Chloriden, auch NH_4Cl, gute Resultate, weshalb folgendermaßen verfahren wird: Da Nitrate, Nitrite und Bromide infolge ihrer depolarisierenden Wirkung die Fällung verhindern, versetzt man das Sulfat oder Chlorid mit 5 g $(NH_4)_2SO_4$ + 25 ccm konzentriertem NH_4OH, verdünnt auf 100—150 ccm, erwärmt auf 50° C und fällt auf die rasch rotierende Netz- oder Zylinderkathode (T = 800) [1]) mit 2—3 Amp./qdm, indem man unter Vorschalten eines geeigneten Widerstandes den Strom nur allmählich auf die vorgeschriebene Höhe bringt. 0,2 g Zn werden in 20 Minuten gefällt (Treadwell, op. cit. 134).

Oder aber man fällt auf die versilberte Platinschale aus einer Lösung, welche etwa 0,24 g Zinksulfat enthält und welche mit 5 ccm HCl (1,21), darauf mit 25 ccm NH_4OH (0,95) und 1 g NH_4Cl versetzt wurde. Die Spiralanode ist schwach gewölbt, so daß sie sich der Oberfläche der bewegten Flüssigkeit anpaßt. Bei 230 Touren, 5 Volt und 5 Amp. ist die Fällung in 20 Minuten quantitativ (A. Classen, op. cit. S. 173).

Am Fischerschen Doppelnetz lassen sich mit 2 Amp. 0,2 g Zn in 20 Minuten quantitativ niederschlagen. Man wäscht aus durch mehrfaches Austauschen des Elektrolysierbechers durch einen solchen mit H_2O [2]).

Indium.

Atomgewicht In = 114,8.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,398 mg für $In^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential EP nicht bekannt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H = 0,533 Volt.

Literatur.

(a) L. M. Dennis und W. C. Geer, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 438 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** I, 1594; Ber. d. chem. Ges. **37**, 961 (1904).
(b) L. G. Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1248 (1910).
(c) Th. W. Richards und S. Boyer, Proced. National. Acad. Sc. Washington **4**, 388 (1918); Chem. Zentralbl. **1919** I, 994.
(d) E. Tomkinson, Chem. News **122**, 238 (1921).

Indium läßt sich aus Sulfat- und Chloridlösung bei Gegenwart von Pyridin, Hydroxylamin oder Ameisensäure elektrolytisch zu Metall

[1]) K. Breisch und K. Chalupny (Zeitschr. f. angew. Chem. **35**, 119 (1925) schlagen 180—200 Touren vor.
[2]) A. Schleicher und L. Toussaint, bisher unveröffentlicht.

reduzieren. Zur Schnellbestimmung eignet sich nach Dennis und Geer am besten die ameisensaure Lösung des Indiumoxydsulfates. Man löst das gelbe Indiumoxyd in 6fach normaler Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses auf, versetzt die Lösung mit 25 ccm Ameisensäure (1,2) und 5 ccm Ammoniak (0,908) und verdünnt auf 200 ccm. Das Metall wird mit einer Stromstärke von 9—12 Amp. auf eine rotierende Kathode, beispielsweise einen Tiegel niedergeschlagen. Nach S. 113 kann natürlich auch eine Platinschale von genügendem Inhalt mit rotierender Anode benutzt werden. Unter dem Mikroskop erscheint das Metall glänzend, kompakt und kleinkristallinisch.

Ueber die Dauer der Fällung sagen Dennis und Geer, die diese Methode zur Atomgewichtsbestimmung des Indiums benutzten, nichts aus. Die sonstigen Bedingungen sind in Tabelle 58 verzeichnet.

Besondere Analysendaten sind nicht angegeben.

Tabelle 58.

Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. In in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	T oder S_1	—	0,2—1,5 als Oxyd	200	6 n an H_2SO_4 25 ccm HCOOH (1,2) 5 ccm NH_4OH (0,908)	9—12	—	—	gew.	—	Dennis u. Geer

Kollock und Smith (b) haben das Metall auf der Quecksilberkathode mit Erfolg niedergeschlagen. Der Elektrolyt war Indiumsulfat und ein wenig freie reine Schwefelsäure. Es wurden 0,2 g In mit 2—4 Amp., 7,5—6,5 Volt bei 750 Umdrehungen in 18 Minuten gefällt.

J. Frazer (b) hat im Smithschen Laboratorium Indium aus verschiedenen Elektrolyten mit motorischer Rührung gefällt. Er gibt folgende Vorschrift[1]). Löse das gelbe Oxyd in n/6-H_2SO_4 unter Vermeidung eines Ueberschusses, füge 25 ccm Ameisensäure (1,20) und 5 ccm Ammoniak (0,908) hinzu, verdünne auf 200 ccm und elektrolysiere mit $ND_{100} = 9—12$ Amp. auf rotierender Tiegelkathode mit aufgerauhter Oberfläche. Es lassen sich 0,2—1,5 g Metall niederschlagen.

[1]) E. F. Smith, Elektro-Analysis, 6. Aufl. S. 161.

Solange Ameisensäure vorhanden ist, wird die Kathode nicht angegriffen.

Nach Th. W. Richards und S. Boyer (c) steht Gallium in der Spannungsreihe zwischen Indium und Zink. Die *Trennung Indium-Gallium* gelang ihnen elektrolytisch durch sorgfältige Regulierung der H·-Konzentration und der Stromdichte. Das abgeschiedene Indium enthielt nur wenig Gallium. Der bei dieser Elektrolyse entwickelte Wasserdampf enthält nach Tomkinson (d) Galliumhydrid.

Gruppe III.

Eisen.

Atomgewicht Fe = 55,84.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,29 mg für Fe··-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Fe^{\cdot\cdot}}$ = — 0,43 Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H = 0,087 Volt (alkalische Lösung), η_H = 0,175 Volt (saure Lösung).

Literatur.

(a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(b) A. Fischer, Chem. Ztg. **31**, 25 (1907).
(c) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1255 (1905); Chem. Zentralbl. **1905** II, 1284; Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1527 (1905); Chem. Zentralbl. **1906** I, 593.
(d) Fr. C. Frary, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 308 (1907).
(e) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 797 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 743.
(f) W. Sontag, Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 333 (1924).

Mit der titrimetrischen Eisenbestimmung kann die elektrolytische Reduktion dieses Metalls bis heute noch nicht in Wettbewerb treten. Auch die Arbeitsweise der Schnellfällung hat bis jetzt noch nicht zu einer Methode geführt, die für diesen Zweck in Frage käme. Das Interesse der Fachleute ist im wesentlichen auf die technische Verwertbarkeit dieser Metallabscheidung gerichtet, ohne daß dabei die Analyse etwas gewonnen hätte. Immerhin hat das Studium der Verunreinigungen von Elektrolyteisen die bisher erzielten Kenntnisse gestützt und vertieft.

Für die Schnellbestimmung des Eisens kommt bis jetzt nur die von Classen[1]) angewandte Ammoniumoxalatlösung in Betracht. Ebenso findet dieselbe nützliche Verwendung zur Herstellung von Elektro-

[1]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse, 1920, 6. Aufl. S. 166.

lyteisen als sicheres Ausgangsmaterial für die Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen.

Die von Kollock und Smith sowie Frary vorgeschlagene Fällung des Eisens aus Sulfat- bzw. Chloridlösung unter Benutzung von Quecksilberkathoden kommt nach meinem Dafürhalten nur in Frage für die Enteisenung von Lösungen, also z. B. zur Trennung des Eisens von Aluminium (siehe S. 352), den alkalischen und seltenen Erden und von Uran, wie überhaupt von sämtlichen Metallen, die sich in schwach saurer Lösung nicht als Amalgame niederschlagen lassen.

1. Ammoniumoxalatlösung.

Wie Verwer[1]) im Classenschen Laboratorium festgestellt hat, ist eine Abscheidung von Kohlenstoff mit dem Eisen nur zu befürchten, wenn man die Elektrolyse viel länger fortsetzt, als es für die Fällung erforderlich ist. Es gelang ihm nachzuweisen, daß die Kohlenstoffabscheidung nur dem aus dem Oxalat gebildeten Ammoniumhydrokarbonat zuzuschreiben ist. Bei rechtzeitiger Unterbrechung der Analyse ist man durchaus imstande, die Kohlenstoffaufnahme des Eisens ganz zu verhindern. Es liegt hier ein charakteristischer Unterschied gegenüber dem Nickel und Kobalt vor, die schon von Beginn der Elektrolyse Kohlenstoff aus der Ammoniumoxalatlösung aufnehmen. (Näheres siehe bei Nickel S. 227.)

Nach W. Sontag (f) entsteht nach Verschwinden der Eisenionen aus der Oxalsäure über Glyoxalsäure und Glykolsäure, Bernsteinsäure, die er in dem durch Diaphragma isolierten Katholyten nachweist. Sie zerfällt aber unter CO-Abspaltung, welches gemäß $2CO = C + CO_2$ zur Abscheidung amorpher Kohle führt, die auf dem Metall auflagert. Dieses katalysiert den Zerfall im genannten Sinne.

Auch unter den Bedingungen der Schnellfällung kann das Eisen aus der Ammoniumoxalatlösung kohlenstofffrei erhalten werden. Dasselbe darf sowohl als Eisen(III)- wie als Eisen(II)salz vorhanden sein, ohne daß die Fällungsdauer für beide Fälle merklich verschieden wäre. Bei kleiner Stromstärke ist hier ein Unterschied wahrzunehmen, da es hierbei längere Zeit dauert, bis das Eisen(III)salz zu Eisen(II)salz reduziert ist, was der Fall sein muß, damit die Ausscheidung des Eisens beginnt.

Nach neueren Untersuchungen von P. K. Fröhlich[2]) wird Eisen

[1]) H. Verwer, Chem. Ztg. **25**, 792 (1901).

[2]) Analyst **50**, 224 (1925); Chem. Zentralbl. **1925** II, 674.

zu Beginn der Bildung des Niederschlages nicht verunreinigt, jedoch vor seiner völligen Abscheidung. Die Gegenwart von NH_4Cl im Elektrolyten verhindert sie jedoch innerhalb der für die quantitative Eisenfällung nötigen Zeit. Als Elektrolyt werden empfohlen 8 g Ammonoxalat, 5 g Chlorammon neben 0,25 g Fe als Sulfat in 150 bis 200 ccm Volumen. Elektrolysiert wird mit 1 Amp. über Nacht an Platinnetzelektroden, die näher beschrieben sind.

In einer umfassenderen Studie beschäftigt sich H. Schmidt[1]) ebenfalls mit der Abscheidung kohlenstoffhaltigen Eisens bei der Elektrolyse aus seinen Komplexverbindungen mit Karbonsäuren. Diese Arbeit beschränkt sich nicht auf die für analytische Fällungen verwendeten Elektrolyte, sondern schließt eine Reihe weiterer mit ein. Von ihren Ergebnissen und Schlußfolgerungen können hier nur einige wenige angeführt werden.

Es zeigt sich, daß das Eisen gleich von Anfang an kohlenstoffhaltig ausfällt, diese Kohlung mit Dauer, Stromdichte und Kathodenpotential gleichsinnig an Umfang zunimmt und der Grad derselben mit der prozentualen Stromausbeute für die Eisenabscheidung im umgekehrten Sinne veränderlich ist. Bei der chemischen Analyse des Katholyten zeigte sich, namentlich mit Rücksicht auf die Befunde von Sontag (f), daß die Bildung von Bernsteinsäure nicht bestätigt werden konnte, auch treten keine kohlenstoffhaltigen Gase (Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe) auf. Der Kohlenstoff ist im Eisen hauptsächlich in einer Form vorhanden, welche durch verdünnte Säuren unter Bildung kohlenstoffhaltiger Gase zersetzt wird.

Die Bedingungen für die schnelle Reduktion des Eisens aus dem Oxydsalz sind von Exner ermittelt worden, während Fischer diejenigen für die Reduktion aus dem Oxydulsalz im Verein mit Strom und Fußgänger im hiesigen Laboratorium aufgesucht hat. In Tabelle 59 S. 222 sind die Bedingungen dargestellt.

Bedingung 2 eignet sich für die Frarysche Elektrodenanordnung und Rührvorrichtung (siehe S. 89), wobei die Abscheidung von 0,1 g Eisen in 30 Minuten beendet ist, ohne daß ein Zusatz von Oxalsäure während der Reduktion erforderlich wäre.

Zu den unter 2 genannten Bedingungen ist zu bemerken, daß die Oxalsäure in der angegebenen Menge in der zweiten Hälfte der Versuchsdauer von 3 zu 3 Minuten hinzugegeben werden muß. Es entspricht dies einem jedesmaligen Zusatz von 0,2 ccm.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **32**, 33 (1926).

Tabelle 59.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Fe in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_3	800	0,25—0,5 als Eisenalaun $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$	125	7—7,5 g $(NH_4)_2C_2O_4$ 1 ccm ges. Oxalsäurelösung	7	7,4 bis 7,5	—	heiß	25—35	Exner (a)
2	S_1	600	0,2 g als Mohrsches Salz $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$	120	7—7,5 g $(NH_4)_2C_2O_4$ 1 ccm ges. Oxalsäurelösung	7	6—7	—	85°	30	A. Fischer (b)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Fe	gef. Fe	Diff. mg	Analytiker
1	0,2461	0,2463	+ 0,2	Exner
1	0,4922	0,4922	± 0	Exner
2	0,1919	0,1916	− 0,3	Fußgänger
2	0,1919	0,1917	− 0,2	Fußgänger

Bemerkung: Empfehlenswerte Methode.

Das Metall hat die charakteristische graublaue Farbe des Elektrolyteisens und ist frei von Kohlenstoff.

2. *Ferrosulfat- und Ferrochloridlösung.*

Eisen ist um 0,43 Volt elektronegativer als die Normalwasserstoffelektrode. Eine quantitative Abscheidung des Metalls aus primärer Salzlösung wäre nur denkbar bei genügend hoher Ueberspannung der Wasserstoffentwicklung an diesem Metall. Dieselbe beträgt jedoch nur 0,08 Volt in alkalischem Elektrolyten und nur 0,18 Volt in 0,1 n-Schwefelsäure, die mit Ferrosulfat gesättigt ist [1]).

Verwendet man jedoch nach Kollock und Smith eine Quecksilberkathode, so muß die Wasserstoffentladung nach Caspari einen Widerstand von rund 0,8 Volt überwinden. Hierdurch ist eine Poten-

[1]) Siehe A. Thiel und E. Breuning, Zeitschr. f. anorg. Chem. 83, 349 (1913).

tialdifferenz von 0,8—0,43 = 0,37 Volt für die Eisenabscheidung verfügbar, ein Betrag, der nach S. 53 auch für die Reduktion der letzten Mengen ausreicht. Das Eisen bildet mit dem Quecksilber ein in überschüssigem Quecksilber lösliches Amalgam.

Da es nicht leicht ist, eine Quecksilberkathode zu waschen und auf Gewichtskonstanz zu bringen, so ist die Methode für die quantitative Bestimmung des Eisens nicht zu benutzen, dagegen wäre dieselbe für die Enteisenung von Lösungen geeignet.

Mit Rücksicht auf diese Anwendbarkeit sei die von Kollock und Smith befolgte Arbeitsweise mit einigen Modifikationen beschrieben.

Zur Ausführung derselben dient das in Fig. 35 (S. 99) abgebildete und mit Quecksilber beschickte, von Kollock und Smith beschriebene Gefäß. Als Anode dient ein am unteren Ende spiralförmig gewundener Platindraht. Der 1 mm starke Draht wiegt etwa 6 g. Die von Kollock und Smith angewandte Flüssigkeitsmenge beträgt nur 15 ccm im höchsten Fall. Bei größerer Verdünnung mißlang die Abscheidung des Eisens. Da man so kleine Volumina in der Analyse kaum einhalten kann, wird das Verfahren in dieser Form wenig Anwendung finden können. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß man auch bei größerer Verdünnung unter geeigneten Bedingungen brauchbare Resultate erlangt. Einige der von Kollock und Smith gemachten Angaben sind in Tabelle 60 zusammengestellt.

Tabelle 60.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Fe in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	Z_1	700	0,2 als $FeSO_4$	5 bis 15	4—5 Tropfen H_2SO_4 konz.	5—4	6,5 bis 5	—	—	14—15	Kollock u. Smith (c)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Fe	gef. Fe	Diff. mg	Analytiker
1	0,2075	0,2078	+ 0,3	Kollock u. Smith
1	0,2075	0,2077	+ 0,2	Kollock u. Smith

Frary hat mit Hilfe des auf S. 90 abgebildeten Elektrolysiergefäßes ebenfalls Eisen aus der Sulfatlösung als Amalgam niedergeschlagen. Die Fällung von 0,1 g Metall war in 10 Minuten beendet. Die Elektrolytbewegung wurde durch magnetische Ablenkung der Stromlinien hervorgerufen.

Auf die starre Quecksilberelektrode haben H. Paweck und E. Walther (siehe S. 100) ebenfalls Eisen gefällt. Sie verwenden eine mit 0,4 ccm Schwefelsäure angesäuerte Sulfatlösung und elektrolysieren diese mit $ND_{100} = 2$ Amp. bei 5 Volt und 80° während 65 Minuten. Eine Eisen(II)ammonsulfatlösung wird mit 5 g Borax versetzt und der entstehende Niederschlag mit etwa 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Hierauf wird mit 2—3 Amp. bei 7 Volt während 55 Minuten elektrolysiert. Wie beim Nickel, so läßt auch beim Eisen die geringe Quecksilbermenge der Elektrode größere Mengen als etwa 0,1 g Fe nicht festhaftend niederschlagen. Geringere Abscheidungszeiten lassen sich durch Aufwendung höherer Stromdichten ebenfalls nicht erzielen, da der Niederschlag sonst schwarz und pulverförmig wird.

Herstellung von Elektrolyteisen.

1. Ammoniumoxalatlösung.

Zur Titerstellung von Kaliumpermanganat- oder Zinn(II)chloridlösungen benutzt man zweckmäßig elektrolytisch reduziertes Eisen. Diese einwandfreie Methode ist zuerst von Classen[1]) in seinem Handbuche der analytischen Chemie beschrieben.

Für gewöhnlich dauert die Abscheidung von 0,2—0,3 g Eisen aus dem Ammoniumoxalatdoppelsalz 1—2 Stunden. Nimmt man die Reduktion bei Elektrolytbewegung vor, so erhält man die zur Titerstellung erforderliche Metallmenge in weniger als einer Viertelstunde.

Man verwendet die in Fig. 32 (S. 97) abgebildeten Netzelektroden und macht das innere Netz zur Kathode. Die erforderliche schwache Flüssigkeitsbewegung wird durch einen Spiralrührer aus Glas hervorgerufen. 2—3 g Mohrsches Salz[2]) werden aufgelöst, in eine Lösung von 6—8 g Ammoniumoxalat eingetragen und auf 90 ccm verdünnt. Man elektrolysiert die kalte Lösung mit einer Stromstärke von 6 Amp. und 4 Volt etwa 10 Minuten lang und erhält so etwa 0,2 g

[1]) Vgl. A. Classen, Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 516 (1903).

[2]) Ueber die Darstellung von reinem Mohrschen Salz und Elektrolyteisen siehe auch A. Skrabal, Zeitschr. f. anal. Chem. **42**, 359 (1903) und **43**, 97 (1904).

Eisen. Die Elektroden werden aus dem Bad herausgenommen, mit kaltem Wasser gut abgespült, worauf man die Kathode mit absolutem Alkohol abspritzt und kurze Zeit bei 80° trocknet. Die gewogene Elektrode bringt man direkt in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben und löst das Eisen unter Luftabschluß in warmer verdünnter Schwefelsäure. Der Lösungsvorgang ist augenblicklich vollzogen, man nimmt das Netz heraus, spült ab und titriert die abgekühlte Lösung mit Kaliumpermanganat. Im Falle der Zinn(II)chloridtitration löst man in Salzsäure, oxydiert das Eisen(II)salz mit Kaliumchlorat und titriert nach Vertreiben des Chlors mit Zinn(II)chlorid.

2. *Eisen(II)chloridlösung.*

Die in dem D.R.P.-Nr. 126839 (1900) von E. Merck zur Herstellung mehrerer Millimeter starker Platten von chemisch-reinem Eisen gemachten Angaben lassen sich ebenfalls zur Abscheidung von Eisen zu Titrationszwecken verwerten.

Das Verfahren besteht in der Reduktion des Eisens aus einer konzentrierten Eisen(II)chloridlösung bei höherer Temperatur und starker Flüssigkeitsbewegung unter Anwendung von Eisenanoden. Letztere bilden mit dem freiwerdenden Chlor Eisen(II)chlorid, so daß Eisen(III)chlorid oder basische Chloride in größerer Menge nicht entstehen können.

Für vorliegenden Zweck verfährt man folgendermaßen: Eine heiß gesättigte Lösung von technischem Eisen(II)chlorid wird über einen Heißwassertrichter filtriert. Das Eisensalz wird durch konzentrierte Salzsäure ausgefällt und schnell abgesaugt. 100 g der etwas feuchten Kristalle werden in etwa 75—100 ccm Wasser gelöst und mit Anwendung einer zylindrischen, aus reinem weichen Eisen (Schwarzblech) bestehenden Anode, sowie einer zylindrischen Netzkathode elektrolysiert. Die Bedingungen sind 0,6 Volt, 2,0 Amp. auf 60 qcm Kathodenfläche und 65—70°. In 5 Minuten erhält man etwa 0,2 g Eisen. Das Metall ist blaugrau, glänzend und haftet sehr fest.

Die Resultate der Titerstellung sind mit den durch Oxalsäure gefundenen Werten nahezu identisch. Die durch das Eisen in kalter Chloridlösung aufgenommene Wasserstoffmenge beträgt etwa 0,1 Gewichtsprozent[1]) und ist in heißer Lösung noch geringer. Der dadurch etwa hervorgerufene minimale Fehler kommt für die Titerstellung nicht in Betracht. Die Eisen(II)chloridlösung ist nach jedesmaliger Be-

[1]) Vgl. F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 1905, S. 200.

nutzung in ein verschließbares Gefäß überzuführen und vor einer solchen erforderlichenfalls zu filtrieren. Wegen der geringen Haltbarkeit der Eisen(II)chloridlösung ist das beschriebene Verfahren der Eisentiterstellung umständlicher als das Oxalatverfahren.

Bezüglich neuerer Verfahren zur Herstellung von Elektrolyteisen muß hier auf die einschlägige Literatur verwiesen werden.

Schließlich sei hier noch auf die Bemühungen von C. Allen (Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 937 [1914]) aufmerksam gemacht, welcher $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion elektrolytisch zu $Fe^{\cdot\cdot}$-Ion reduziert, um alsdann mit Permanganat zu titrieren.

Nickel.

Atomgewicht Ni = 58,68.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,304 mg für $Ni^{\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Ni^{\cdot\cdot}}$ = — 0,23 Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H = 0,1376 Volt.

Literatur.

(a) F. A. Gooch und H. E. Medway, Amer. Journ. Science Sill [4] **15**, 320 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** I, 1372.
(b) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(c) A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904).
(d) E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1595 (1904); Chem. Zentralbl. **1905** I, 401.
(e) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1255 (1905); Chem. Zentralbl. **1905** II, 1284.
(f) A. Fischer, Chem. Ztg. **31**, 25 (1907).
(g) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 797 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 743.
(h) A. Thiel, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 201 (1908).
(i) G. Lambris, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 973 (1909).
(k) A. Schumann, Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 2579 (1908).
(l) W. J. Marsh, Journ. Phys. Chem. **18**, 705 (1914); Chem. Zentralbl. **1915** I, 400.
(m) E. Fernandez-Espina, Ann. soc. espanol. Fis. Quim. II, 17, 199; Chem. Zentralbl. **1920** II, 119.
(n) K. Wagenmann, Ferrum **12**, 126 (1914/15).

Nickel ist um etwa 0,2 Volt elektronegativer als die Wasserstoffelektrode. Die Ueberspannung der Wasserstoffabscheidung an Nickel beträgt nur 0,138 Volt. Die Abscheidung von Metall erfordert aus 1 n-$NiSO_4$-Lösung mit 0,46 Amp./qdm bei 16° ε_H = — 0,67 Volt, bei 75° noch ε_H = — 0,46 Volt. Da somit die Wasserstoffentladung leichter erfolgt, ist eine quantitative Abscheidung des Nickels in saurer Lösung

undenkbar, wenn man nicht zu einer Quecksilberkathode seine Zuflucht nimmt [1]).

Daß die quantitative Reduktion bei Gegenwart der schwach dissoziierten organischen Säuren und deren Natriumsalzen gelingt, liegt nur an der allmählichen Oxydation dieser Säuren zu Kohlendioxyd.

Für die Fällung des Nickels kommen in Frage: die komplexe Ammoniumoxalatlösung, die anfänglich neutral, später ammoniakalisch reagiert, die verschiedensten ammoniakalischen Lösungen, deren wichtigste die Sulfatlösung ist und schließlich die mit organischen Säuren und deren Alkalisalzen versetzten Sulfatlösungen, die anfänglich saure, gegen Ende der Reduktion neutrale bzw. schwach alkalische Reaktion aufweisen.

Das Ende der Fällung zeigt in einer herausgenommenen Probe das Ausbleiben einer Bräunung mit Schwefelammonium oder Rötung mit Kaliumsulfokarbonat. Man hebt die Kathode heraus, wäscht und trocknet wie üblich. Das Metall besitzt eine glänzende, vom Platin kaum unterscheidbare helle Farbe.

1. *Ammoniumoxalatlösung.*

Die Anwendung des Ammoniumoxalats für eine große Reihe von Metallen, darunter auch für Nickel, rührt von Classen [2]) her.

Das aus Ammoniumoxalatlösung reduzierte Nickel enthält im Gegensatz zu dem Eisen schon in den ersten Stadien des Reduktionsvorganges Kohlenstoff in Form einer bislang noch nicht isolierten Verbindung, wodurch das Nickel ein Uebergewicht von etwa 2,5 % aufweist.

Nach den Ergebnissen einer von G. Lambris (i) im Aachener Laboratorium ausgeführten Untersuchung scheint es sich bei dieser Elektrolyse um einen an dem Nickel sich abspielenden chemischen Vorgang zu handeln, wobei dieses Metall als Katalysator wirkt. Es tritt eine Kohlenstoffabscheidung aus gasförmigem CO_2, CO und C_2H_2 ein [3]). Namentlich letzteres, welches aus dem Oxalatrest entsteht, ist der Träger des Kohlenstoffs, der als Carbidkohle im Metall vorliegt.

Nach F. Foerster [4]) sind es jedoch kolloidale Stoffe, welche,

---

[1]) Siehe A. Schweitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 602 (1909); R. Schildbach, ebenda, 16, 967 (1910); E. P. Schoch, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 208 (1909); siehe auch S. 235.

[2]) Quant. Anal. d. Elektrolyse. 6. Aufl. S. 184 und Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 33 (1908).

[3]) Siehe auch Per. K. Fröhlich, Trans. Amer. Electric. Soc. 46; Chem. Zentralbl. 1924 II, 2700.

[4]) „Elektrochemie wässeriger Lösungen", 3. Aufl. 1922, S. 384.

durch naszierenden Wasserstoff aus Citraten, Formiaten und Oxalaten gebildet, als verharzte Aldehyde in das Metall eingehen. Siehe hierzu auch Marsh (l).

Durch teilweisen Ersatz des Ammoniumoxalats läßt sich die Kohlenstoffaufnahme nach Thiel und Windelschmidt[1]) verringern. Jedoch ist bis jetzt noch kein Mittel aufgefunden worden, die Fehlerquelle ganz zu beseitigen. Trotzdem kann die Elektroanalyse mit Rücksicht auf die Trennung des Nickels von Chrom, Aluminium und Mangan der Oxalatmethode nicht entraten.

Tabelle 61.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ni in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_1	600 bis 800	0,35 als $NiSO_4$	125	15 g $(NH_4)_2C_2O_4$	8	5	—	95°	50	Fischer u. Boddaert (c)
2	S_1	600 bis 800	0,35 als $NiSO_4$	125	80 ccm kalt gesättigte Lösung von $(NH_4)_2C_2O_4$	8	7—6,2	—	22 bis 60°	40	Fischer u. Boddaert (c)
3	S_1	600	0,2 als $NiSO_4$	125	15 g $(NH_4)_2C_2O_4$	7,5	6—6,8	—	60 bis 70°	40	A. Fischer (f)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Ni	gef. Ni	Diff. mg	Analytiker
1	0,3364	0,3363	— 0,1	Fischer u. Boddaert
2	0,3364	0,3359	— 0,5	Fischer u. Boddaert
3	0,1819	0,1812	— 0.7	Lambris

Bemerkung: Unter angewandten Metallmengen sind die aus der nämlichen Lösung ohne Elektrolytbewegung und bei geringer Stromstärke erhältlichen zu verstehen.

Die Bedingungen für die Schnellfällung sind in Classens Laboratorium zuerst von Fischer und Boddaert aufgesucht und durch weitere Versuche bestätigt worden. Tabelle 61 (S. 228) enthält eine

[1]) A. Thiel und A. Windelschmidt, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1137 (1907); vgl. F. Foerster, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 3 (1908).

diesbezügliche Uebersicht. Die Abscheidung des Nickels aus dem Ammoniumoxalatdoppelsalz erfordert hiernach selbst bei hoher Stromstärke und lebhafter Elektrolytbewegung noch 40—50 Minuten. Der Vorgang wird demnach nicht in dem Maße beschleunigt, wie dies bei anderen Metallabscheidungen der Fall ist.

Die Methode kommt, wie erwähnt, nur für Trennungen in Frage. In diesen Fällen ist man gezwungen zwecks Erzielung genauer Resultate das Metall wieder in Salpetersäure zu lösen und nach der folgenden Methode abermals zu fällen und dann zu wägen.

2. Ammoniakalische Lösung der mineralsauren Salze.

Die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus der ammoniakalischen Sulfatlösung ist von Fresenius und Bergmann[1]) ausgearbeitet worden. Gooch und Medway, Exner und E. F. Smith haben die Bedingungen für die Schnellbestimmung des Metalls aus diesen Elektrolyten ermittelt. A. Fischer hat dieselben auf die Elektrodenanordnungen S_1 und NN_1 übertragen.

Die Reduktion verläuft unter Einhaltung der in Tabelle 62 (S. 231) angegebenen Daten schnell und ohne Störung. Das Metall ist von grauer Farbe und mattglänzend, während das langsam reduzierte Nickel hell und von platinartigem Aussehen ist. Die erhaltenen Werte sind sehr genau. Tabelle 62 enthält zahlreiche Bedingungen für die Bestimmung.

Die so außerordentlich genaue Fällung war anfänglich an die Bedingung gebunden, daß das Metall als Sulfat vorliege. Da aber zumeist salpetersaure, mitunter auch salzsaure Lösungen vorliegen, entstand sehr bald die Frage, wie in solchen Fällen vorzugehen sei. Die experimentelle Bearbeitung derselben erfolgte fast gleichzeitig durch A. Thiel (h) und A. Schumann (k).

Ersterer zeigte, daß die langsame Nickelfällung aus der nitrathaltigen ammoniakalischen Lösung des Sulfates ausführbar ist, wenn 1. etwa vorhandene salpetrige Säure durch Auskochen oder durch Zusatz von Harnstoff oder Ueberschwefelsäure beseitigt wird, 2. ein genügender Ueberschuß an Ammoniak vorhanden ist und 3. als Anode ein gerader passivierter Eisendraht zur Verwendung kommt. Es zeigte sich an der Platinanode anfänglich ein Ueberzug von Nickeloxyd, der gegen Ende der Elektrolyse verschwand und der einerseits ein Zeichen für das Fehlen von Ammoniak ist, anderseits aber das Platin vor

[1]) H. Fresenius und F. Bergmann, Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 329 (1880).

dem Angriff durch die nitrathaltige Anodenflüssigkeit schützte. Uebergewichte an Nickel führten zu obigem Ersatz der Platinanode.

Auf diese Schwierigkeiten scheint A. Schumann nicht gestoßen zu sein. Er elektrolysiert allerdings mit wesentlich geringerer Stromstärke, dafür aber auch während bedeutend längerer Zeit. Seine Versuche erstrecken sich auch auf $NiCl_2$ in ammoniakalischer Lösung und zwar mit denselben guten Resultaten.

In Gegenwart von Kaliumchromat findet nach J. H. Buckminster und E. F. Smith[1]) keine Nickelfällung statt.

Die Schnellfällung, auch ausgehend vom Nitrat und vom Chlorid, erfolgt nach W. D. Treadwell[2]) an bewegter Netz- oder Zylinderkathode gegenüber Netzanode oder auf der Schale und rotierenden Scheibe bei 600 Touren. Die Lösung, welche 0,5 g Ni enthält, wird mit 25—30 ccm konz. NH_4OH versetzt, 3—5 g $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4Cl oder die entsprechenden Kalisalze zugefügt, mit Wasser auf 100—150 ccm verdünnt und heiß mit 4 Amp. elektrolysiert. Dauer der Fällung 20—30 Minuten.

In stark ammoniakalischen Elektrolyten ist der Nachweis der letzten Anteile Ni als NiS nicht zu erbringen. Man verdampft daher einige Kubikzentimeter der Lösung auf dem Porzellandeckel, verjagt die Ammonsalze durch schwaches Glühen und löst den Rückstand, wenn nötig auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure. Diese Lösung versetzt man auf dem Tiegeldeckel mit Kalilauge in geringem Ueberschuß und läßt Bromdämpfe auffließen. Mengen von 0,04 mg Ni geben sofort die schwarze Fällung, solche von 0,001 mg erst nachdem die Lösung durch die Bromdämpfe gelb gefärbt wird.

Nach R. Philip[3]) kann man die mit Salzsäure fast ganz neutralisierte Ammonsalzlösung mit 3—4 ccm 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung prüfen. Bei weniger als 0,1 mg wird die Lösung nach einigen Minuten zuerst gelb und scheidet erst danach die rosenroten Kristalle des Nickeldimethylglyoxims aus. Es empfiehlt sich, die Elektrolyse nicht übermäßig lang auszudehnen, weil die Kathode nach Abscheidung des Nickels ständig an Gewicht zunimmt, und zwar infolge anodisch gelösten Platins, wie R. Philip und W. D. Treadwell[4]) feststellen.

Das Ablösen des Nickelniederschlags erfolgt am besten durch

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1471 (1910).
[2]) Op. cit. S. 143.
[3]) Treadwell, „Lehrb. d. anal. Chem." 11. Aufl. 1923, S. 115.
[4]) Loc. cit.

¼stündiges Sieden in so viel Salpetersäure (1:1), daß der ganze Niederschlag bedeckt ist. Nach Dr. Seligmann[1]) vollzieht sich dieser Lösungsvorgang bei Anwesenheit von Cu·· rascher.

3. Ammoniakalische Lösung einbasischer organischer Fettsäuren.

Als geeignete Säuren für die Reduktion des Nickels kommen die Essigsäure und Ameisensäure in Betracht. Zur Anwendung höher molekularer Säuren wie beispielsweise Milchsäure liegt kein Bedürfnis vor.

Die Bedingungen für die Fällung des Nickels aus ammoniakalischer Acetat- und Formiatlösung sind von Exner und E. F. Smith ermittelt worden und in Tabelle 63 S. 232 wiedergegeben. Das erhaltene Nickel ist kristallinisch und von grauer Farbe.

Tabelle 62.
a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ni in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	T	600 bis 800	0,1 bzw. 0,2 als $NiSO_4$	45	1 g $(NH_4)_2SO_4$ 20 ccm NH_4OH konz.	5 bzw. 12 auf 100cm²	—	—	gew. Temp.	30	Gooch u. Medway (a)
2*)	S_3	600 bis 800	0,25—0,5 als $NiSO_4$	125	1,5 g $(NH_4)_2SO_4$ 20—25 ccm konz. NH_4OH	4—5 auf 100cm²	12—10	—	heiß anges.	15—17	Exner (b)
3	S_3	600 bis 800	0,25 bzw. 0,50 als $NiSO_4$	125	1,2 g $(NH_4)_2SO_4$ 20—25 ccm NH_4OH (0,94)	4,0	5.5	—	heiß anges.	15 bzw. 20	E. F. Smith (d)
4	S_3	600 bis 800	1,0 als $NiSO_4$	125	1,2 g $(NH_4)_2SO_4$ 30 ccm NH_4OH konz.	5,2	6,5	—	heiß anges.	25	E. F. Smith (d)
5*)	S_1	600 bis 800	0,2 als $NiSO_4$	125	1,5 g $(NH_4)_2SO_4$ 25 ccm NH_4OH konz.	5,0	10	—	75 bis 80°	20	A. Fischer**)
6*)	NN_1	800 bis 1000	0,2 als $NiSO_4$	125	1,5 g $(NH_4)_2SO_4$ 25 ccm NH_4OH konz.	5,0	3,0 bis 3,8	—	75 bis 80°	20	A. Fischer**)

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 2, 5 und 6.
**) A. Fischer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

[1]) Treadwell, loc. cit.

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Ni	gef. Ni	Diff. mg	Analytiker
1	0,0954	0,0954	± 0	Gooch u. Medway
	0,1738	0,1736	− 0,2	
2*)	0,2498	0,2496	− 0,2	Exner
	0,4996	0,4998	+ 0,2	
3 u. 4	0,2522	0,2522	± 0	E. F. Smith
	0,5050	0,5052	+ 0,2	
	1,0100	1,0093	− 0,7	
5*)	0,1762	0,1766	+ 0,4	Lambris
6*)	0,1175	0,1175	± 0	Hilbing
	0,1556	0,1546	− 1,0	

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 2, 5 und 6. Bedingung 6 läßt sich mit allen Daten auf die Frarysche Elektroden- und Rührvorrichtung übertragen.

Tabelle 63.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ni in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_3	500 bis 650	0,4 als $NiSO_4$	125	25 ccm NH_4OH (0,94) 10 ccm CH_3COOH (20 %)	5	4,6	—	heiß	15—30	E. F. Smith (d)
2	S_3	500 bis 650	0,4 als $NiSO_4$	125	20 ccm NH_4OH (0,94) 10—15 ccm HCOOH (25 %)	5	4,0	—	heiß	15	E. F. Smith (d)
3	S_3	600 bis 800	0,25 als $NiSO_4$	125	10 ccm CH_3COOH (30 %) 25 konz. NH_4OH	5	6,5	—	heiß	10	Exner (b)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Ni	gef. Ni	Diff. mg	Analytiker
1	0,4444	0,4448	+ 0,4	E. F. Smith
	0,4444	0,4444	± 0	
2	0,4444	0,4446	+ 0,2	E. F. Smith
	0,4444	0,4443	− 0,1	
3	0,2498	0,2498	± 0	Exner

E. Fernandez-Espina (m) gibt Möglichkeiten an, aus diesen, wie auch aus ammoniakalischen Tartrat-, Borat- und Phosphatlösungen auf Kupferkathode und passivierte Eisenanode zu fällen.

Aus ammoniakalisch-essigsaurer Lösung fällt auch K. Wagenmann (n) das Nickel, nachdem es zuvor als Dimethylglyoximnickel gefällt wurde. Löst man das rote Salz in Schwefelsäure, so bildet sich neben $NiSO_4$ Hydroxylamin und Diketon, welch letzteres durch Wasserstoffsuperoxyd in Essigsäure übergeführt wird.

Man fällt das Metall aus saurer heißer Lösung mit der der fünffachen Menge des vorhandenen Nickels entsprechenden Menge Dimethylglyoxim, gelöst in etwa 100 ccm Wasser. Alkohol ist zu vermeiden und auch nicht unbedingt nötig. Alsdann läßt man etwa 24 Stunden in der Kälte absitzen, wäscht mit heißem Wasser bis die begleitenden, eventuell an der Elektrolyse teilnehmenden Metallsalze entfernt sind. Ist Eisen zugegen, so wird zur Verhinderung seiner Mitfällung durch das zuzusetzende Ammoniak von vornherein 2—3 g Weinsäure zugegeben, welche das Filtrat braun färbt, so daß man das Ende des Auswaschens leicht erkennt. Der Niederschlag wird nunmehr in etwa 50 ccm warmer Schwefelsäure (etwa 1:10) gelöst und das Filter mit heißem Wasser gewaschen. Nun kocht man das Filtrat nach Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd während 5—10 Minuten, neutralisiert mit konz. Ammoniak, mißt einen Ueberschuß von 25 ccm desselben hinzu und elektrolysiert am Doppelnetz bei 70—80°, 800—1000 Touren, 5 Amp. während 20 Minuten für 0,2 g Ni.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß Mangan, dessen Mitfällen auch durch reichlichen Ammonsalzzusatz nicht ganz verhindert wird, bei der Elektrolyse als MnO_2-hydrat gesondert abgeschieden wird, es also zu reinen Nickelwerten führt.

Sollte sich das in heißem Wasser leichter lösliche Fällungsmittel beim Abkühlen und Absitzenlassen teilweise wieder ausscheiden, so ist ein Auswaschen desselben nicht unbedingt nötig, da es ja später in Essigsäure übergeht; die Umgehung des Alkohols als Lösungsmittel ist daher kein Nachteil.

Die Methode führt zu guten Resultaten auch in Gegenwart von Eisen und von Mangan; sie scheint sich auch bereits in die analytische Praxis eingeführt zu haben[1]). In gemeinsamen Versuchen mit E. Minlos konnte der Verfasser die guten Resultate bestätigen[2]). Das Ver-

---

[1]) K. Chalupny und K. Breisch, Chem. Ztg. 46, 1043 (1922).

[2]) Bisher nicht veröffentlicht.

fahren braucht etwa 20 Minuten mehr als die einfache Filtration und Trocknung im Porzellanfiltertiegel.

4. Saure Lösungen einbasischer organischer Fettsäuren.

Aus der sauren Natriumacetat- und -formiatlösung läßt sich das als Sulfat vorliegende Nickel gleichfalls quantitativ abscheiden dank dem Umstande, daß die saure Reaktion des Bades im Laufe des Prozesses infolge Zersetzung der organischen Säuren zu Kohlensäure gegen Ende der Elektrolyse immer geringer wird.

Von E. F. Smith sind die in Tabelle 64 angeführten Bedingungen für die Reduktion aus den genannten Lösungsmitteln ermittelt worden. Das erhaltene Nickel ist von glänzendem metallischem Aussehen, jedoch nach den von A. Fischer im Verein mit Lambris gemachten Erfahrungen kohlenstoffhaltig.

Tabelle 64.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ni in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_3	500 bis 650	0,4 als $NiSO_4$	100 bis 125	30 ccm Na-Acetat 10 % Lösung 0,25 ccm CH_3COOH (26 %)	5	7,5	—	heiß anges.	20—30	E. F. Smith (d)
2	S_3	500 bis 650	0,4 als $NiSO_4$	100 bis 125	5 g Na_2CO_3 22 ccm HCOOH (25 %)	5	4,0	—	heiß anges.	30	E. F. Smith (d)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Ni	gef. Ni	Diff. mg	Analytiker
1	0,4431	0,4429	— 0,2	E. F. Smith
1	0,4431	0,4432	+ 0,1	E. F. Smith
2	0,4444	0,4448	+ 0,4	E. F. Smith

Etwa an der Anode auftretendes Nickeloxyd wird durch einige Tropfen einer aus 5 ccm Glyzerin, 45 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser bestehenden Mischung gelöst.

Daß Kollock und Smith auch für Nickel die Anwendung einer Quecksilberkathode vorschlagen, sei noch erwähnt.

H. Paweck und E. Walther (siehe S. 100) gelingt die Abscheidung auf der starren Quecksilberkathode aus einem ameisensauren Elektrolyt mit 5 ccm freier Ameisensäure. Der aus einer Sulfatlösung durch Zusatz von 5 g Soda gefällte Nickelniederschlag wurde in 85%iger Ameisensäure gelöst. Bei 50—60° werden nicht mehr als höchstens 0,15 g Ni als festhaftender hellgrauer Ueberzug mit 1 bis 2 Amp. (ND_{100} = 2—3 Amp.) bei 4—5 Volt in 40 Minuten abgeschieden. Nickel bildet nur bei Quecksilberüberschuß ein gutes Amalgam, und da die Quecksilbermenge hier eine begrenzte ist, ist es auch die in gut wägbarer Form erhältliche Nickelmenge.

Kobalt.

Atomgewicht Co = 58,97.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,306 mg für $Co^{\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Co^{\cdot\cdot}}$ = — 0,30 Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H = 0,067 Volt.

Literatur.

(a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(b) E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1595 (1904); Chem. Zentralbl. **1905** I, 401.
(c) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1255 (1905); Chem. Zentralbl. **1905** II, 1284; Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1527 (1905); Chem. Zentralbl. **1906** I, 593.
(d) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 797 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 743.
(e) A. Fischer und P. Bruylants, Bull. Soc. Chim. de Belg. **23**, 383 (1909).
(f) F. M. Perkin und W. E. Hughes, Chem. News **101**, 52 (1909).
(g) K. Wagenmann, Metall und Erz **18**, 447 (1921).
(h) G. E. F. Lundell und J. J. Hoffmann, Journ. Ind. Eng. Chem. **13**, 540 (1921).

Das elektrolytische Verhalten des Kobalts ist von dem des Nickels kaum verschieden. Dieselben Elektrolyte und Bedingungen, die zur Nickelelektrolyse verwendbar sind, führen denn auch bei Kobalt zum Ziel.

1. Ammoniakalische Ammonsulfatlösung.

Die Ammoniumsulfatlösung gibt bei Uebertragung der Bedingungen beim Nickel zu niedere Resultate, da nach Exner an der Anode wägbare Mengen (1—2 mg) von Kobaltoxyd entstehen, die im

Laufe der Reduktion nicht mehr in Lösung gehen. Ueberhaupt ist die Neigung zur Bildung von Oxyd bei dem Kobalt größer als bei dem Nickel.

A. Fischer und P. Bruylants (e) geben daher folgende Bedingungen für die Schnellfällung aus ammoniakalischer Lösung an:

Tabelle 65.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Tourenzahl	angew. Co in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	NN_1	800 bis 1000	0,14—0,44 als Sulfat	90	2,5 g $(NH_4)_2SO_4$ 30 ccm NH_4OH (0,91)	2,0 bis 0,25	2,8 bis 2,2	1,35	75 bis 80°	30—32	P. Bruylants (e)
2	S_1	800	0,14 bis 0,173 als Sulfat	120	2,5 g $(NH_4)_2SO_4$ 30 ccm NH_4OH (0,91)	1,6 bis 0,25	2,4	1,35	75 bis 80°	30	P. Bruylants (e)

Man wäscht unter Strom aus und erhält ein helles, blankes und festhaftendes Metall. Die Stromstärke weist zunächst nur etwa die Hälfte des oben angegebenen Wertes auf, erreicht ihn aber nach einigen Minuten.

Die Einhaltung eines bestimmten Kathodenpotentials ist unerläßlich, da das Kobalt mehr noch als das Nickel zur Schwammbildung und Abscheidung als Superoxyd neigt.

Arbeitet man nach 2 mit der Schale, so ist das kapillare Ende der Normalelektrode so umzubiegen, daß man es fest auf die Wandung drücken kann.

Das Ende der Fällung wird nicht vor Stromunterbrechung in einer Probe ermittelt, sondern es wird der verbleibende, nicht gefällte Rest kolorimetrisch bestimmt. Man verkocht das Ammoniak, neutralisiert den Rest nahezu mit Salzsäure und versetzt mit 3—5 ccm H_2S-Wasser. Die auftretende hellgelbe bis hellbraune Färbung vergleicht man mit ähnlichen Lösungen bekannten Kobaltgehaltes.

Bei Gegenwart von Kaliumchromat bilden sich nach den Versuchen von J. H. Buckminster und E. F. Smith[1]) die stabilen Ammoniakate des Kobalts, so daß die Fällung des Metalles ganz ausbleibt.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1471 (1910).

Die lösende Wirkung von Hydrazin auf anodisch abgeschiedenes Kobaltoxyd hat K. Wagenmann (g) verwendet, um Kobalt aus ammoniakalischer Lösung seines Sulfates abzuscheiden. Er gelangt dabei zu einem Verfahren ohne Beobachtung des Kathodenpotentials. Die Fällungsbedingungen sind folgende: Doppelnetz nach A. Fischer, Volumen etwa 135 ccm, Metallmenge etwa 0,1 g Co als Sulfat, Temperatur 18°, Stromstärke 5 Amp. Tourenzahl etwa 600—1200, Dauer 40—45 Minuten. Der Elektrolyt enthalte: 5 g NH_4Cl, 30 ccm NH_4OH (0,91) und werde von Anfang an portionenweise mit 0,8 bis 1 g Hydrazinsulfat versetzt.

Die Uebereinstimmung von vier Auswägungen ist eine nahezu vollständige, bei Verwendung gleicher Volumina einer nickelfreien $CoSO_4$-Lösung. Die Gegenwart von 2—5 g Alkalisulfat stört hierbei nicht. Beide Verfahren können empfohlen werden.

K. Wagenmann (g) hat im Anschluß an dieses Verfahren ein weiteres ausgearbeitet, welches, wie im Falle des Nickeldimethylglyoxim, das mit organischen Radikalen verbundene Metall elektrolytisch niederzuschlagen gestattet. In Betracht kommt die Nitroso-β-naphtolfällung, deren Ueberführung in Co_3O_4 bei Gegenwart von Eisen, Aluminium und Kupfer zu Uebergewichten führt und ein 1½—2stündiges Glühen erfordert.

Man äschert daher den feuchten Niederschlag soweit ein, daß Filter und Niederschlagskohlenstoff verglimmt sind, verreibt dann das gesinterte Kobalt(II, III)oxyd zu Pulver, setzt 2—5 g entwässertes Kaliumbisulfat zu und schmelzt langsam über niedriger Bunsenbrennerflamme im mit Uhrglas bedecktem Tiegel; durch zeitweiliges Bewegen des Tiegels sorgt man für dauerndes Benetzen etwa aufschwimmender Teilchen. Der Aufschluß zu Kobaltsulfat ist in 3—5 Minuten quantitativ, überflüssiger Kohlenstoff schwimmt auf. Nach vollständigem Erkalten löst man im Tiegel unter Zusatz von wenig schwach schwefel- oder salzsaurem Wasser und vorsichtigem Erwärmen auf. Der Tiegelinhalt wird in ein Becherglas übergeführt, die Lösung mit 5 g NH_4Cl versetzt, mit NH_4OH neutralisiert und 30 ccm davon im Ueberschuß zugegeben. Die insgesamt 100—150 ccm betragende Lösung wird dann unter zeitweiligem Zusatz von Hydrazinsulfat, wie oben angegeben, elektrolysiert.

Sind Eisen und Aluminium in geringen Mengen zugegen, so kann man ohne weiteres elektrolysieren, größere Mengen entfernt man durch doppelte Fällung mit Ammoniak. Kupfer wird mit dem Kobalt niedergeschlagen, beide alsdann aus einem Elektrolyt mit 5% NH_4NO_3

und 2 % HNO_3 durch Umpolen gelöst und nunmehr Cu allein gefällt. Aus der Differenz ergibt sich das Kobalt. Die angeführten Werte sind sehr gut.

2. Ammoniakalische Acetat- und Formiatlösung.

Neben dem ammoniakalischen Sulfatelektrolyten kommt heute praktisch kaum ein anderer mehr in Betracht; es genügt daher wohl, hier auf den essig- und ameisensauren Elektrolyten Fr. F. Exners und E. F. Smiths (a bis d) kurz hinzuweisen. Es fallen 0,3 g Co unter den gleichen Bedingungen wie das Nickel in Tabelle 63 Nr. 1 bei 5—6 Volt in 25—30 Minuten aus, während bis zu 0,3 g Co entsprechend der Nickelfällung unter Nr. 2 derselben Tabelle bei 6 bis 6,5 Amp. und 5,5—7 Volt 20—30 Minuten gebrauchen.

Auch in diesen ammoniakalischen Lösungen neigt das Kobalt zur Oxydbildung und schließt leicht Kohlenstoff ein. Dieselbe Untugend zeigt nach Bruylants (e) auch die oxalsaure Lösung, was jedoch von anderer Seite nicht beobachtet wurde[1]).

G. E. F. Lundell und J. J. Hoffmann (b) geben einen sulfithaltigen ammoniakalischen Elektrolyt für die langsame Fällung von Kobalt und Nickel an, dessen Brauchbarkeit von H. H. Willard und H. Hall[2]) bestätigt wird, wohingegen Bruylants (e) aus sulfithaltigem Elektrolyt schwefelhaltiges Kobalt erhält. Es handelt sich hier um die Trennung Co-Zn in Anlehnung an die Trennung Ni-Zn von A. Fischer (siehe S. 360).

F. M. Perkin und W. E. Hughes (f) schlagen Kobalt mit Erfolg aus Phosphatlösung auf Fingerhutkathode und zylindrischer Netzanode aus Platin nieder.

Gruppe IV.

Blei.

Atomgewicht Pb = 207,2.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 1,073 mg für $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Pb^{\cdot\cdot}} = -0,12$ Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung $\eta_H = 0,482$ Volt.

Literatur.

(a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(b) A. Fischer und Boddaert, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904).

[1]) Siehe H. König, Chem. Ztg. **37**, 1106 (1913).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2226 (1923).

(c) R. O. Smith, Dissertation. Philadelphia 1905; Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1287 (1905); Chem. Zentralbl. **1905** II, 1832.
(d) G. Kroupa, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenw. **53**, 631 (1905).
(e) H. J. S. Sand, Proc. Chem. Soc. London **22**, 43 (1906); Chem. Zentralbl. **1906** I, 1459.
(f) A. Fischer, Chem. Ztg. **31**, 25 (1907).
(g) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London **91**, 373 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** I, 1460.
(h) W. Böttger, Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 1548 (1909).
(i) H. J. S. Sand, Chem. News **100**, 269 (1909); Chem. Zentralbl. **1910** I, 1, 383.
(k) R. Gartenmeister, Chem. Ztg. **37**, 1281 (1912).
(l) A. Ipiens, Zeitschr. f. anal. Chem. **53**, 261 (1914).
(m) E. P. Schoch und D. J. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1660 (1916).
(n) Anna J. Engelenburg, Zeitschr. f. anal. Chem. **62**, 257 (1923).

Blei läßt sich sowohl als Metall wie als Superoxyd, Blei(IV)oxyd, quantitativ durch Elektrolyse abscheiden.

1. Abscheidung als Metall.

Das elektrolytisch abgeschiedene Blei ist nach Classen[1]) außerordentlich leicht oxydierbar, so daß er seine Abscheidung für quantitative Zwecke als untunlich bezeichnet. E. F. Smith[2]) schlägt vor, das Metall in einer Wasserstoffatmosphäre zu trocknen.

Die Reduktion des Bleis zu Metall ist erst neuerdings, nachdem Sand dieselbe bei der Trennung des Bleis von Wismut und Cadmium benutzte, wieder aufgenommen worden, so von R. Gartenmeister (k), E. P. Schoch und D. J. Brown (m) und A. J. Engelenburg (n).

a) Aus salpetersaurer Lösung.

Mit Rücksicht auf die Anwendung der Methode zu den genannten Trennungen seien die von Sand ermittelten Bedingungen hier wiedergegeben: Als Elektrolyt wendet er entweder eine schwach salpetersaure Lösung unter Zusatz geeigneter Reduktionsmittel oder eine ammoniakalische Tartratlösung an. Als Reduktionsmittel dienen Glukose und Weinsäure. Trotzdem fällt ein Teil des Bleis (0,5—5 mg) noch als Superoxyd aus. Das erhaltene Metall ist grobkristallinisch, ohne jedoch beim Auswaschen abzufallen. Das aus ammoniakalischer Tartratlösung reduzierte Metall ist dicht und äußerst festhaftend. Superoxyd tritt in diesem Elektrolyten nicht auf.

Die Tabelle 66 enthält eine Zusammenstellung der Bedingungen.

---

[1]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1897, 4. Aufl. S. 178.
[2]) E. F. Smith, „Electrochemical Analysis“ 1902, 3. Aufl. S. 79.

Tabelle 66.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Tou-ren-zahl	angew. Pb in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmen-spannung	Volt Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
1	NN	800 bis 1000	0,3 als $Pb(NO_3)_2$	110	2 ccm HNO_3 (1,4), 15 g Glukose	3,0	2,2 bis 2,6	0,85 bis 0,95	60 bis 80°	10—15	Sand (g)
2	NN	800 bis 1000	0,3 als $Pb(NO_3)_2$	85	0,25 ccm HNO_3 (1,4), 15 g Glukose	3 bis 1,2	2,7	0,80 bis 0,90	70 bis 80°	10—12	Sand (g)
3	NN	800 bis 1000	0,3 als $Pb(NO_3)_2$	110	1 ccm HNO_3 (1,4), 20 g Weinsäure, 20 ccm NH_4OH konz.	2	1,4	1,04 bis 1,50	siedend	10	Sand (g)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Pb	gef. Pb	Pb als PbO_2 ausgeschied. in mg	Diff. mg	Analytiker
1	0,3560	0,3552	3,8	— 0,8	Sand
	0,2856	0,2856	4,9	± 0	
2	0,2848	0,2841	0,5	— 0,7	
	0,2848	0,2846	1,0	— 0,2	
3	0,2848	0,2853	—	+ 0,5	

Die Bestimmungen sind unter Kontrolle des Kathodenpotentials nach S. 117 ausgeführt, Versuch 1 und 3 nach vorangegangener Reduktion von Wismut. Der Elektrolyt hat also hier den Angaben der Tabelle 66 nicht mehr ganz entsprochen, da er bei der Fällung des Wismuts Veränderungen erleidet. Elektrolyt 2 dient zur Trennung des Bleis von Cadmium, wobei jedoch Blei zuerst gefällt wird.

Als anodischen wie auch kathodischen Depolarisator benutzt R. Gartenmeister (k) nach vergeblichen Versuchen mit anderen ähnlich wirkenden Substanzen einen Zusatz von Gallussäure und Alkohol, indem auch er das Blei in wenig freie Säure haltendem Elektrolyt als Nitrat anwendet. Die Fällung erfolgt im ruhenden Elektrolyt auf Winklerscher Drahtnetzkathode bei 65—75° und 1,2 Amp. Das erhaltene Metall wird zunächst mit gewöhnlichem Wasser reichlich, darauf mit destilliertem, sowie mit Alkohol und Aether gewaschen und über freier Flamme hoch gehalten getrocknet.

Das Verfahren beansprucht einige Stunden Zeit, ist nach den Angaben Gartenmeisters recht genau und gestattet die Trennung des Bleis von einer ganzen Anzahl anderer Metalle. Es ist noch keiner Prüfung und Bearbeitung für Schnellanalysen unterzogen worden.

Auf der Quecksilberkathode gelingt die Abscheidung des Bleis nicht, dagegen konnten es H. Alders und A. Stähler [1]) bei gleichzeitiger Abscheidung von Quecksilber und in Gegenwart von Phosphorsäure in der Platinschale fällen. Die Phosphorsäure verhindert die Superoxydbildung. Der Elektrolyt enthält auf etwa 0,1 g Pb als Nitrat etwa 0,1 g Hg als (I)nitrat oder weniger vorteilhaft als (II)chlorid, 1—2 ccm Phosphorsäure (33%ig) und 1 ccm HNO_3 (1,4). Bei einem Volumen von 100—125 ccm, einer Tourenzahl von nicht mehr als 500 Umdrehungen pro Minute wird mit $ND_{100} = 5$ Amp. bei 10—11 Volt Spannung elektrolysiert. Die Lösung erwärmt sich auf 60—70°, und es geht anfangs an der Anode sich bildendes Superoxyd nach 8—10 Minuten in Lösung. Nach 12 Minuten prüft man einen Tropfen des Elektrolyten mit Schwefelammon auf Blei. Tritt hierbei auf einer Porzellanunterlage keine deutliche Färbung mehr auf, so wird mit 10%iger NaOH bis zur schwach sauren Reaktion langsam neutralisiert, wobei keine Abscheidung von Phosphat erfolgen darf. Nach weiteren 5 Minuten Elektrolyse ist die Fällung beendet und lassen sich die nun noch bleibenden Mengen Pb leicht kolorimetrisch bestimmen. Das Amalgam wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und durch Schwenken in der hohlen Hand und Ausblasen getrocknet. Nach 15 Minuten Belassen im Exsikkator wird gewogen und so nach Abzug der bekannten Quecksilbermenge der Bleigehalt ermittelt.

b) Aus alkalischer Lösung.

Aus alkalischer Lösung fällen H. Paweck und E. Walther etwa 0,1 g Pb auf die starre Quecksilberelektrode (siehe S. 100) mit $ND_{100} = 5$ Amp. bei 5—6 Volt, Zimmertemperatur in 30 Minuten. Der Elektrolyt enthält 5 g NaOH, Blei liegt als Nitrat vor.

c) Aus salzsaurer Lösung.

Die Fällung des Bleis aus salzsaurer Lösung haben zuerst E. P. Schoch und D. J. Brown (m) versucht, ihre Fällungsbedingungen hat A. J. Engelenburg (n) bestätigt. Danach wird eine gewogene Menge Bleichlorid in 200 ccm heißem Wasser, welches 10 ccm konz.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 2685 (1909).

Salzsäure enthält, gelöst. Man setzt 2 g $NH_2OH \cdot HCl$ zu, erwärmt auf 60—70° C und elektrolysiert mit 1,5 Amp. während 20—40 Minuten. Den Endpunkt erkennt man an der Gewichtskonstanz der Kathode nach erneutem Einsetzen in den Elektrolyt, die Vollständigkeit der Fällung an der Reaktion mit H_2S, d. h. deren Ausbleiben. Gefällt wird auf das verkupferte Sandsche oder Fischersche Netz und unter Verwendung von deren Rührvorrichtung. Die angegebenen Werte sind gut. Es sei noch erwähnt, daß Schoch und Brown auch Oxalsäure und Formaldehyd als Reduktionsmittel verwenden. Das Auswaschen und Trocknen erfolgt wie üblich unter Verwendung von Alkohol und Aether.

Das Verfahren eignet sich auch zur gleichzeitigen Abscheidung von Blei und Zinn, wie auch zu deren Trennung (siehe später).

2. Abscheidung als Superoxyd (Blei(IV)oxyd).

Weit häufiger als in Form des Metalls wird man das Blei als Superoxyd abscheiden und bestimmen. Aus schwach salpetersaurer Lösung erhält man neben diesem Oxyd stets etwas Metall an der Kathode. Erst durch Anwendung höherer Konzentrationen an dieser Säure läßt sich die Bildung von Metall ganz verhindern. Nach Classens Vorschrift sind zu diesem Zwecke etwa 20 ccm Salpetersäure (1,4) auf 100 ccm Elektrolyt erforderlich. Bei Gegenwart von Kupfer kann die Menge freier Säure verringert werden. In diesem Falle wird nämlich nur Kupfer und kein Blei an der Kathode abgeschieden, da deren Potential den zur Reduktion von Blei erforderlichen Wert nicht erreicht [1]).

Während also Kupfer die Blei(IV)oxydabscheidung günstig beeinflußt, sind andere Metalle von schädlicher Einwirkung. Von Arsen, Selen, Mangan und Wismut war dies seit langem bekannt. Nach neueren, von Vortmann [2]) angestellten Versuchen scheinen aber auch Antimon, Quecksilber, Silber, Zink, Eisen, Kobalt, Aluminium, Calcium, Kalium und Natrium die Genauigkeit der Methode derart zu beeinflussen, daß das Blei(IV)oxydgewicht zu hoch ausfällt. Tatsächlich konnte Vortmann die genannten Metalle auch in dem Superoxyd nachweisen. Er empfiehlt, in diesen Fällen den Niederschlag in Salpetersäure und Oxalsäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen.

Anwesende Schwefelsäure und *Chromsäure erhöhen nach dem-*

---

[1]) Beachte jedoch die Erfahrungen von H. Biltz (siehe bei Messing).

[2]) G. Vortmann, Ann. Chem. 351, 283 (1907).

selben Autor ebenfalls das Superoxydgewicht, während Phosphorsäure die Abscheidung erschwert. Die Frage über den Grad des Einflusses dieser Elemente und Säuren kann jedoch durch Vortmanns Untersuchung noch nicht als entschieden gelten, da das getrocknete Blei(IV)oxyd auch ohne Gegenwart dieser Substanzen höhere Werte liefert, als der Formel PbO_2 entspricht.

Wie auch aus der theoretischen Deutung (siehe u.) der PbO_2-Elektrolyse leicht zu ersehen ist, spielt die Stromdichte eine wesentliche Rolle. Es gelang W. D. Treadwell[1]) bei Gegenwart von 0,5 g Ammonsulfat 0,1—0,2 g PbO_2 mit 0,05—0,08 Amp./qdm praktisch rein zu fällen.

Die Ansichten darüber, ob man den Bleigehalt des getrockneten Blei(IV)oxyds nach seiner theoretischen Formel ermitteln könne, und bei welcher Temperatur man das Superoxyd zweckmäßig zu trocknen habe, gehen schon in der älteren Literatur auseinander. Hollard[2]) einerseits und R. O. Smith anderseits untersuchten diese Frage eingehend.

Das theoretische Verhältnis Pb/PbO_2 entspricht der Zahl 0,866.

Hollard findet für das bei 200° getrocknete Blei(IV)oxyd bei Mengen bis 1 g den Faktor 0,858, bei solchen von 1—1.5 g den Faktor 0,857, und zwar nähert sich nach seinen Analysen diese Zahl umso mehr 0,866, je mehr Blei die Lösung enthält.

R. O. Smith ermittelt für das bei 200—230° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Blei(IV)oxyd bei Mengen von 0,5 g Blei den Faktor 0,8634. bei solchen von 0,288 g den Faktor 0,8643 und bei solchen zwischen 0,05 und 0,11 g den theoretischen Faktor 0,866. Es ist dies Ergebnis das gerade Gegenteil von dem Hollardschen Befunde, jedoch theoretisch wahrscheinlicher.

In Gemeinschaft mit A. Vossen angestellte Versuche[3]) A. Fischers ergaben für 0,28 g den Faktor 0,8652 und für 0,5 g 0,8629, also Werte, die von den Smithschen praktisch nicht verschieden sind.

Während Hollard vermutet, daß das Uebergewicht des Blei(IV)oxyds außer von hartnäckig zurückgehaltenem Wasser noch von einem höheren Oxyd herrühre[4]) als es das Superoxyd darstellt, liegt

[1]) Op. cit. S. 150.

[2]) A. Hollard, Bull. Soc. Chim. Paris 29, 151 (1903); Compt. rend. 136, 229 (1904); Bull. Soc. Chim. Paris 31, 239 (1904).

[3]) A. Fischer und A. Vossen, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

[4]) Durch Prüfung nach dem Luxschen Verfahren (Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 153 [1880]) nicht bestätigt (Classen op. cit. S. 121).

der Grund nach Smith nur in dem Wassergehalt. A. Fischer gelang es, in dem aus salpetersaurem Bleinitrat gefällten Blei(IV)oxyd Salpetersäure nachzuweisen, so daß die Annahme berechtigt ist, daß das Uebergewicht außer von Wasser noch von einem Nitratgehalte herrührt[1]).

Zur Ermittlung des Bleigehaltes des bei 200—230° getrockneten Superoxyds verwende man folgende Faktoren:

Tabelle 67.

Nr.	Bleimenge g	Faktor
1	$<0,1$	0,8660
2	0,1	0,8658
3	0,1 — 0,3	0,8652
4	0,5	0,8629
5	1,0	0,8610

Diesen vielfältigen Beobachtungen entspricht auch die theoretische Deutung des Vorganges, wonach die zweiwertigen Bleiionen an der Anode zu vierwertigen oxydiert werden. Das so gebildete $Pb(NO_3)_4$ wird aber hydrolytisch zu $Pb(OH)_4$ und freier Salpetersäure gespalten, von denen ersteres durch Kataphorese und unter gleichzeitiger teilweiser Wasserabspaltung an die Anode gepreßt wird. Man versteht so auch den Einschluß von Wasser, Salpetersäure und anderen Bestandteilen des Elektrolyten, wie auch das leichte Abblättern des getrockneten Niederschlages. Daß die Neigung des PbO_2 in Gegenwart fremder Metalloxyde unter Plumbatbildung diese aufzunehmen bestrebt ist, kommt ebenfalls für die Beurteilung von Uebergewichten in Frage.

Es ist daher der Vorschlag von Treadwell, nach W. C. May[2]) das Superoxyd durch Glühen in das Oxyd überzuführen, als ein sehr glücklicher zu bezeichnen; er hat auch, namentlich bei kleinen Niederschlägen, stets zu guten Resultaten geführt. Der Faktor ist: 0,9283. Das Herunterlösen erfolgt mit verdünnter Salpetersäure.

Aus den Untersuchungen Sands (i) geht nun weiterhin hervor, daß die Beschaffenheit des Superoxydniederschlages von den Fällungsbedingungen in ganz gleicher Weise abhängt wie bei den metallischen Niederschlägen; hohe Temperatur und hohe Stromdichte begünstigen

[1]) Diese Versuchsergebnisse werden durch solche von A. Ipiens (Zeitschr. f. anal. Chem. 53, 216 [1914]) gestützt.

[2]) W. C. May, Zeitschr. f. anal. Chem. 14, 347 (1875); F. P. Treadwell, Lehrb. 11. Aufl. S. 147.

die Festigkeit des Niederschlages. Er fällt bei 90—95°, auch 97° C mit 5 Amp. (bei 90 qcm Oberfläche) aus 85 ccm Volumen enthaltend 10 ccm freie Säure in 10—15 Minuten etwa 0,4 g PbO_2 und findet für die tiefere Temperatur den Faktor zu 0,863, für die höhere zu 0,865. Höhere Temperaturen sind wegen der eintretenden Zersetzung von HNO_3 ungünstig, wie überhaupt niedere Stickstoffoxyde vor der Fällung sorgfältig zu entfernen sind.

Mit Hinsicht auf die abweichenden Werte der Faktoren der verschiedenen obengenannten Forscher stellt sodann Sand fest, daß PbO_2, welches bei 200° getrocknet war, bei dieser Temperatur aus feuchter Luft Wasser aufnimmt und dieses in trockener Luft nur langsam wieder abgibt. Man trocknet am besten in einem trockenen Luftstrom von 200° C und wendet 0,863—0,865 als Faktor an. Am besten aber taucht man die Elektrode nacheinander zunächst in Alkohol, dann in Aether und trocknet hoch über einfacher Flamme, wobei es nichts schadet, wenn der Aether gelegentlich abbrennt.

Für die Beurteilung dieser Trocknungsfrage ist zu beachten, daß Wasser, welches der Niederschlag enthält, durch Elektrosmose während der Fällung austreten kann; auch ist die Aufnahmefähigkeit eines getrockneten PbO_2-Niederschlages für flüssiges Wasser sehr gering. Sand beobachtete bei einem solchen in Wasser getauchten nach kurzem Verweilen und Trocknen mit Alkohol und Aether keine Gewichtszunahme.

Die Sandsche Arbeitsweise — Fällung bei höherer Temperatur und Trocknen mit Alkohol-Aether — hat sehr bald Anklang gefunden[1]). Fischer verwendet zur Ueberführung in PbO auf Schale wie auf Netz den elektrisch beheizten Schalenofen (siehe S. 107). W. Böttger (h) benutzt einen Ofen eigener Konstruktion, um die Aufnahme von SO_2 aus den Heizgasen zu verhindern.

Den Endpunkt der Fällung zeigt das Ausbleiben eines weiteren Niederschlags von gelblichem Superoxyd nach Erhöhen des Elektrolytniveaus. Man wäscht nach Unterbrechen des Stromes gut mit destilliertem Wasser und trocknet wie oben angegeben.

Die Schnellbestimmung des Bleis wird ebenfalls aus der salpetersauren Lösung vorgenommen. Die Bedingungen sind von Exner, Fischer und Boddaert, R. O. Smith und Sand ermittelt worden. Nach Fischer und Boddaert sowie R. O. Smith sind die erhaltenen Bleisuperoxydwerte mit den nach der älteren Methode erzielten

[1]) A. Fischer und O. Scheen, Chem. Ztg. 34, 477 (1910).

identisch, so daß also die angegebenen Reduktionsfaktoren auch für die elektrolytische Schnellbestimmung Geltung haben. Als Anoden dienen nach Classens Vorschlag mit dem Sandstrahlgebläse mattierte Platinelektroden. Am besten eignet sich die Schale, sie vermag bis zu 1½ g PbO_2 aufzunehmen, während das Netz höchstens 0,1 g festhält[1]).

Das Superoxyd wird mit Oxalsäure und Salpetersäure von der Elektrode entfernt. Tabelle 68, S. 247 enthält eine Uebersicht über die Versuchsbedingungen.

In Versuch 4 diente das äußere Netz als Anode, in Versuch 5 das innere. In den Beleganalysen zu 1 und 2 sowie 6 sind unter den angewandten Mengen Blei(IV)oxyd bzw. Blei die zu verstehen, die sich bei der Superoxydabscheidung ohne Elektrolytbewegung ergeben. Die in 3 angewandten Metallmengen bedeuten die wirklich als Blei vorhandenen Gewichte dieses Metalls. Das gleiche gilt für 4 und 5.

0,5 g Blei(IV)oxyd erfordern zur Gewichtskonstanz ein 60 Minuten langes Erhitzen auf 230°, 0,28 g ein solches von 30 Minuten bei 200°.

In den Versuchen 1, 2 und 6 ist das Superoxyd bei 180—190° getrocknet, in 3 bei 200—230°, in 4 und 5 bei 200°.

Da das Abscheidungspotential des Kupfers unter dem Reduktionspotential der Salpetersäure liegt und man bei gleichzeitiger anodischer Abscheidung von PbO_2 dieses als besonders dichten Niederschlag erhält, setzt man zweckmäßig $Cu(NO_3)_2$ dem Elektrolyt zu.

Hollard und Bertiaux[2]) geben auf nur 12 ccm freie Salpetersäure 8 g Cu als Nitrat. Sand (i) konnte allerdings 0,2—0,3 % Uebergewicht feststellen.

Thallium.

Atomgewicht Tl = 204,4.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 2,118 mg für $Tl^{\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Tl^{\cdot}}$ = — 0,32 Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H = 0,533 Volt.

Ein Verfahren zur schnellen Bestimmung von Thallium ist noch nicht aufgefunden. Es sei daher kurz auf diejenige Bestimmungsmethode hingewiesen, die sich bei passender Abänderung zu einer schnellen Bestimmung eignen könnte, nämlich auf die Abscheidung des Thalliums als Oxyd. Nach Heiberg[3]) elektrolysiert man die in

[1]) Bei Verwendung von Netzen ist das Glühen an freier Flamme unstatthaft, da sich eine teilweise Reduktion zu Metall nicht vermeiden läßt (Sand a. a. O.).

[2]) „Analyse des métaux par électrolyse". 3. Aufl. 1919, S. 86.

[3]) M. E. Heiberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 35, 347 (1903).

Tabelle 68.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Pb in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Anodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_3	600	0,3—1,0 als $Pb(NO_3)_2$	125	20 ccm HNO_3 (1,4)	10 auf 100cm²	4,5	—	heiß	10—13	Exner (a)
2*)	S_1	800	0,5 als $Pb(NO_3)_2$	125	20 ccm HNO_3 (1,4)	10 auf 100cm²	3,6 bis 3,8	—	95°	15	Fischer u. Boddaert (b)
3	S_3	800	0,05—0,6 als $Pb(NO_3)_2$	115	20 ccm HNO_3 (1,4)	10—11 auf 100cm²	3,6 bis 3,8	—	95°	15—25	R. O. Smith (c)
4	NN	800	0,15—0,35 als $Pb(NO_3)_2$	85	10—15 ccm HNO_3 (1,4)	3	2,2 bis 2,4	—	60°	7—9	Sand (g)
5*)	NN	800	0,1—0,15 als $Pb(NO_3)_2$	85	15 ccm HNO_3 (1,4)	2	2,0	—	60°	9—10	Sand (g)
6*)	S_1	800	0,3 als $Pb(NO_3)_2$	125	20 ccm HNO_3 (1,4)	1,5	1,9 bis 2,2	—	60 bis 65°	24	A. Fischer (f)
7	NN	800	0,3—1,0 als Metall	85	10 ccm HNO_3 (1,4) frei	5	—	—	90 bis 97°	10—20	Sand (i)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. PbO_2	gef. PbO_2	Diff. mg	Analytiker
1	0,2807	0,2804	— 0,3	Exner
	0,5614	0,5613	— 0,1	
2*)	0,4733	0,4734	+ 0,1	Fischer u. Boddaert
3	0,4996	0,5012	+ 1,6	R. O. Smith
	0,2483	0,2488	+ 0,5	
4	0,1383	0,1374	— 0,9	Sand
	0,3457	0,3465	+ 0,8	
5*)	0,1383	0,1384	+ 0,1	Sand
6*)	0,2904	0,2906	+ 0,2	C. Hensen
	0,2904	0,2905	+ 0,1	
7*)	0,3830 (Pb)	0,4431	Faktor: 0,8644	Sand

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 2, 5, 6 und 7.

einer mattierten Schale befindliche Lösung von 0,1—0.2 g Thalliumsulfat mit einem Strome von 0,05—0,02 Amp. bei 1,7—2,3 und am Schluß bei 2,5 Volt, bei 50—55°.

Der Elektrolyt enthält in einem Volumen von 80—100 ccm 2—6 ccm $^{n}/_{1}$-Schwefelsäure und 5—10 ccm Aceton. Das in 7 Stunden an der Anode abgeschiedene Thalliumoxyd wird im elektrischen Trockenschrank bei 160—165° getrocknet und als Tl_2O_3 gewogen.

G. Gallo und G. Cenni[1]) säuern die Thalliumsulfatlösung mit 0,01 g Oxalsäure pro 100 ccm an und elektrolysieren bei gewöhnlicher Temperatur mit 0,15—0,2 Amp. und 800 Touren über Nacht. Der glänzend schwarze, festhaftende, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene und bei 160° getrocknete Niederschlag besteht nach ihnen nicht aus Tl_2O_3 allein, sondern noch aus TlO_2, worauf sie aus einer Chlorentwicklung beim Behandeln mit Salzsäure schließen. A. Gutbier und W. Dieterle[2]) haben gezeigt, daß das nach obigem Verfahren aus Sulfatlösung abgeschiedene Tl_2O_3 stets schwefelsäurehaltig ist und ein höheres Oxyd nicht enthält. W. Dieterle[3]) hat sodann in Fortführung dieser Untersuchung eine brauchbare, wenn auch lange dauernde Schnellmethode ausgearbeitet, indem er in Anlehnung an die Bleiabscheidung aus salpetersaurem Elektrolyt fällt.

Die Lösung von 0,1—0,5 g $TlNO_3$, die bis zu 0,1 g freie Salpetersäure enthalten darf, wird in der mattierten Platinschale auf 100 ccm verdünnt und entweder mit 10 ccm reinsten Alkohols oder mit 5 bis 10 ccm rektifizierten Acetons versetzt. Die Schale, welche Anode ist, wird so beheizt, daß die Temperatur des Elektrolyten mit großer Gleichmäßigkeit 60—63° beträgt, was durch Anwendung eines Luftbades gelingt. Das Volumen wird mittels einer Tropfvorrichtung konstant und der Elektrolyt mit passenden Uhrgläsern bedeckt gehalten[4]). Die Kathode, welche zweckmäßig aus iridiumhaltigem Platin besteht, muß bei Normalmaß der Schale mindestens 12 cm^2 groß sein, sie erhält 300 Umdrehungen pro Minute. Die Elektrolyse wird an einen Bleisammler kurz geschlossen; nach 10 Stunden gibt man ihr bei 2,5—3 Volt 0,05 Amp. für kurze Zeit. Das Ende der

[1]) Atti d. R. Acc. d. Lincei [5] **17**, 276 (1908); vgl. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 243 (1909).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **29**, 457 (1923); siehe dortselbst auch weitere Literaturangaben zur Elektrolyse von Thalliumsalzen.

[3]) Loc. cit. S. 493.

[4]) Ueber Einzelheiten der Temperatur- und Volumenregelung siehe im Original, loc. cit. S. 462.

Oxydation zeigt das Ausbleiben der Jodidreaktion an. Man spült den Elektrolyt wie üblich aus, wäscht die Schale mit Wasser, läßt solches schließlich einige Minuten in der vollgefüllten Schale stehen, trocknet in dem auf 160—170° C angeheizten elektrischen Trockenschrank und wägt möglichst schnell nach erfolgter Abkühlung.

Die Besonderheiten der hier angegebenen Manipulationen sind auf das Verhalten des fast schwarzen, manchmal schöne Anlauffarben zeigenden festhaftenden dichten Tl_2O_3 zurückzuführen. Der einmal trocken gewordene Niederschlag springt beim Wiederbenetzen in dünnen Häutchen ab. Er ist gegen Heizgase sehr empfindlich, da durch SO_2 Reduktion zu niederem Oxyd und Bindung von SO_3 wie auch von CO_2 stattfindet.

Die Fällung kann, wie Heiberg[1]) zeigt, auch auf das Netz erfolgen, doch ist sie noch nicht besonders bearbeitet. Heiberg benutzt hier die große Haftfestigkeit des Oxyds, um Wasser, welches in den Maschen des Netzes hängen bleibt, durch Betupfen mit Filtrierpapier zu entfernen.

Die von Dieterle nach seiner Arbeitsweise gefundenen Werte sind recht gute; sie schwanken bei Auswagen von etwa 0,2 g Oxyd zwischen — 0,2 bis + 0,8 mg und im Mittel von 12 Bestimmungen um + 0,3 mg gegenüber dem zu erwartenden Wert.

Auch als Metall hat man Thallium zu bestimmen versucht, und zwar hat G. Neumann[2]) es aus dem Doppelcyanid- resp. dem Oxalat isoliert. Da das Metall jedoch an der Luft leicht oxydiert, löst er es in Salzsäure und mißt den entwickelten Wasserstoff.

G. W. Morden[3]) umgeht diese letztere Operation und versieht das Metall mit einem schützenden Ueberzug von Zink, welches er nach beendigter Thalliumfällung dem Elektrolyt in Form eines Salzes zusetzt.

Da es ihm aber nicht gelingt, einen vollkommen dichten Ueberzug zu erhalten, läßt er es von Quecksilber aufnehmen, d. h. arbeitet mit einer Quecksilberkathode. Aber das so erhaltene Amalgam ist beim Waschen unbeständig und wird erst beständiger, wenn es geringe Mengen Zink oder Cadmium enthält. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Ueber die Genauigkeit des Verfahrens werden keine Angaben gemacht.

[1]) Loc. cit.
[2]) Berl. Ber. **21**, 356 (1888).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1045 (1909).

Mangan.

Atomgewicht Mn = 54,93.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,285 mg für $Mn^{\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Mn^{\cdot\cdot}}$ = — 1,07 Volt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H = 0,37 Volt.

Literatur.

(a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(b) J. Köster, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 553 (1904) und **17**, 57 (1911).
(c) C. N. Otin, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 386 (1909).
(d) H. Golblum und H. Günther, Compt. rend. de l'Acad. d. scienc. **155**, 166; Chem. Zentralbl. **1912** II, 1153.
(e) G. P. Scholl, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 1045 (1903).

Mangan läßt sich elektrolytisch nur als Superoxyd quantitativ abscheiden. Die Bildung desselben geht in saurer, neutraler und sogar in alkalischer Lösung vonstatten. Mineralsäuren verzögern dieselbe so sehr, daß ihre Anwendung nicht in Frage kommt. Am besten eignet sich nach Classen eine essigsaure Lösung. G. P. Scholl (e) schlägt 0,1—0,2 g Mangan aus ameisensaurer Lösung in 3—5 Stunden nieder. H. Golblum und H. Günther (d) fällen es zwecks Trennung von Eisen aus oxalsaurem Elektrolyt (siehe daselbst).

Das abgeschiedene Mangan(IV)oxyd ist jedoch spröde und haftet nur in kleinen Mengen. Nach den von Engels[1]) in Classens Laboratorium angestellten Versuchen gelingt die Abscheidung selbst größerer Mengen Mangan(IV)oxyd aus der essigsauren Lösung sicher und schnell bei einem Zusatz von Chromalaun zum Elektrolyten. Die Wirkungsweise dieser Verbindung ist noch nicht genügend aufgeklärt. Analog dem Einfluß der Salpetersäure auf die Beschaffenheit des Kupfers handelt es sich offenbar um eine Depolarisation. An der Anode wird nämlich das dreiwertige Chrom zu Chromsäure oxydiert und hierdurch die die Festigkeit des Mangan(IV)oxyds störende Sauerstoffentwicklung unterdrückt. Für diese Erklärung spricht die Tatsache, daß Alkohol und Glyzerin, beides leicht oxydierbare Substanzen, eine ähnlich günstige Wirkung, wenn auch in geringerem Grade, wie das Chromoxydsalz ausüben.

Die Bedingungen für die schnelle Abscheidung des Mangan(IV)-oxyds bei Gegenwart von Chromalaun sind von J. Köster im Aachener Institute ermittelt worden und in Tabelle 69 enthalten. Der ange-

[1]) C. Engels, Zeitschr. f. Elektrochem. **2**, 413 (1895/96); **3**, 286 (1896/97).

gebene Zusatz von Alkohol hat den Zweck, ein übermäßiges Schäumen des Elektrolyten zu verhindern.

Das Mangan(IV)oxyd wird nach dem Spülen mit Wasser und absolutem Alkohol getrocknet und durch Glühen in Mangan(II, III)-oxyd übergeführt, eine Operation, die infolge der feinen Verteilung des Mangan(IV)oxyds auf der Schale in wenigen Minuten vollzogen ist.

Tabelle 69.

Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Mn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Anodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_1	600 bis 700	0,3 als $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$	110 bis 130	10 g NH_4-Acetat, 2—3 g Chromalaun, 10 ccm Alkohol	4—4,5	7	—	75 bis 85°	20—25	Köster (b)

Empfehlenswerte Methode.

Das geglühte Mn_3O_4 muß infolge eingeschlossener kleiner Mengen Chromsäure nochmals mit Wasser gewaschen werden, worauf es abermals getrocknet und geglüht wird. Später (1911) empfiehlt Köster, den Chromalaun fortzulassen, da am Niederschlag anhaftende Mengen von Chromsäure auch durch Waschen mit heißem Wasser nach dem Glühen nicht ganz verschwinden. Der Alkoholzusatz genügt zur Reduktion.

Arbeitet man mit zu hoher Stromdichte, so erhält man an der Kathode metallisches Chrom, Cr_2O_3 und MnO_2, wie Köster in Verfolg einer falschen Beobachtung von C. N. Otin (c) feststellte. Fällung und Auswägung als Superoxyd hat C. N. Otin (c) versucht.

Die aus reinem Platin hergestellten Schalen zeigen nach Köster Gewichtsverluste von über 1 mg während der Elektrolyse. Zur Erlangung genauer Resultate empfiehlt es sich daher, mit Platiniridiumschalen zu arbeiten, deren Gewichtsabnahme höchstens 0,2 mg pro Versuch beträgt. F. A. Gooch und F. B. Beyer[1]) geben auch die Anwendungsweise des Filtertiegels zur elektrolytischen Mangan- wie auch Bleibestimmung an, mit dem Ziel, locker niedergeschlagenes

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 61. 286 (1909).

MnO_2 auswägen zu können. Gooch und M. Kobayashi[1]) empfehlen auch die Verwendung platinierter Glaselektroden bei der Manganbestimmung. Ihre hohe Stoßempfindlichkeit steht jedoch ihrer Anwendung im Wege. Das Mn_3O_4 läßt sich von der Schale leicht durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd ablösen.

Chloride beeinträchtigen die Abscheidung des MnO_2 und dürfen daher nicht zugegen sein, während Nitrate selbst in größerer Menge weder die Elektrolyse noch die Beschaffenheit des MnO_2 im geringsten benachteiligen, was A. Fischer im Verein mit W. Reißmann festgestellt hat.

Chrom.

Atomgewicht Cr = 52,0.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,18 mg für $Cr^{\cdots}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Cr^{\cdots}}$ nicht bekannt.
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H = 0,182 Volt.

Literatur.

(a) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1255 (1905); Chem. Zentralbl. **1905** II, 1284.
(b) A. Fischer, Chem. Ztg. **31**, 25 (1907).

Kollock und Smith schlagen vor, das Chrom aus schwach schwefelsaurer Lösung auf eine gewogene Quecksilberkathode niederzuschlagen und als Chromamalgam zu wägen. Diese Arbeitsweise kommt nur in Frage für Trennungen — beispielsweise für diejenige von Chrom und Aluminium, welch letzteres unter gleichen Bedingungen kein Amalgam bildet, oder für diejenige von den Erdalkalien und seltenen Erden —, wenn es auf eine Wägung des Chroms nicht ankommt.

Mit Rücksicht auf diese Anwendung seien die Reduktionsbedingungen in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 70.
a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cr in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	Z_1	500 bis 640	0,12 als $Cr_2(SO_4)_3$	10 bis 15	15 Tropfen H_2SO_4 (1 : 10)	1—3	11—9	—	kalt angef.	20	Kollock u. Smith (a)

[1] Amer. Journ. Sc. Silliman **44**, 53 (1917).

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cr	gef. Cr	Diff. mg	Analytiker
1	0,1180 0,1180	0,1185 0,1185	+ 0,5 + 0,5	Kollock und Smith

Eine andere Möglichkeit, Chrom elektrolytisch quantitativ abzuscheiden, gibt es nicht.

Dagegen läßt sich nach Classen[1]) Chrom sehr gut aus dem Chromsalz bei Gegenwart von Ammoniumoxalat zu chromsaurem Salz oxydieren, eine Methode, die sich zur elektrolytischen Trennung des Eisens, Nickels und Kobalts vom Chrom empfiehlt. Die erhaltene Chromsäure wird als Blei- oder Bariumchromat gefällt und gewogen oder aber bei anwesenden Sulfaten jodometrisch bestimmt.

Die Bedingungen für die schnelle Oxydation des Chromions sind von A. Fischer gelegentlich der Analyse von Nickelchromstahl ermittelt und auf seine Veranlassung von G. Lambris nachgeprüft worden. Die Arbeitsgrößen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 71.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cr in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Anodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_1	600	0,15 als $CrCl_3$ oder $Cr_2(SO_4)_3$	120	15 g $(NH_4)_2C_2O_4$	5,2 bis 5,4	5—7	—	80°	90	A. Fischer (b)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cr	gef. Cr	Diff. mg	Analytiker
1	0,1325	0,1314	— 1,1	Lambris

Gute Methode.

Die Chromsäure wurde in der angeführten Beleganalyse jodometrisch bestimmt.

[1]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 200.

Molybdän.

Atomgewicht Mo = 96,0.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,166 mg für sechswertiges Molybdän.
Elektrolytisches Potential $EP_{Mo^{\cdot\cdot}}$ in Alk. = + 0,552 (d).
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H = 0.182 Volt.

Literatur.

a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(b) E. T. Wherry u. E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 806 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 743.
(c) A. Fischer u. J. Weise, Zeitschr. f. anal. Chem. 51, 537 (1912).
(d) K. Wolf, Dissertation Aachen 1917; Chem. Zentralbl. **1918** I 2, 608.
(e) A. Fischer u. Cl. Lageman, siehe A. Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 6. Aufl. 1920, S. 165.
(f) E. Büttgenbach, Diplomarbeit H. Niehaus, Aachen, bisher nicht veröffentlicht.

Molybdän kann wie Mangan und Chrom an einer Platinkathode nicht quantitativ zu Metall reduziert werden, dagegen läßt sich dasselbe aus schwefelsaurer Lösung an der Kathode als Molybdän(III)oxydhydrat abscheiden, welches anfänglich eine pseudometallische, später elektrolytische Leitfähigkeit besitzt.

Das glänzende, schwarz gefärbte Oxyd läßt sich jedoch weder durch Trocknen noch Glühen auf Gewichtskonstanz bringen, weshalb man dasselbe nach E. F. Smith durch Oxydation mit Salpetersäure in Molybdän(VI)oxyd überführt. Zu diesem Zwecke löst man das Oxyd in wenig verdünnter Salpetersäure auf, dampft ein und glüht den Rückstand auf einer Eisenplatte. Zeigen sich im Rückstande noch blaue Flecken, so feuchtet man nochmals mit Salpetersäure an und glüht von neuem, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Da aber auch dann noch nicht sicher ein Endprodukt von bestimmter Zusammensetzung vorliegt, führt man nach Fischer und Weise (c) das abgeschiedene Oxyd durch Glühen im Schalenofen direkt in das weiße MoO_3 über und zwar bei Temperaturen zwischen 400 und 450°, am besten bei 425° (d). Der Zweck ist die Entwässerung und Oxydation, welche bei höheren Temperaturen schneller verläuft. Es darf jedoch 450° C nicht überschritten werden, da hier die Verflüchtigung beginnt.

Ist der Niederschlag zu dicht, so dauert dieser Trocknungs- und Oxydationsprozeß sehr lange, über 2 Stunden. Man behilft sich alsdann durch Zusatz von Salpetersäure (f).

Die Bedingungen für die schnelle Abscheidung des Molybdäns

nach dieser Methode, die gleichzeitig eine Trennung von den Alkalien gestattet, sind von Exner sowie Wherry und E. F. Smith aufgestellt worden und in Tabelle 72 enthalten.

Tabelle 72.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Mo in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	S_3	300 bis 400	0,15 als Na_2MoO_4	120	2 ccm H_2SO_4 (1:10)	4,0	15	—	heiß	20	Exner (a)
2	S_3	300 bis 400	0,08 als Na_2MoO_4	120	2 ccm H_2SO_4 (1:10) + 1 g K_2SO_4	5,0	16	—	heiß	25—30	Wherry u. E. F. Smith (b)
3	S_1	600 bis 800	0,105 bis 0,122 als $(NH_4)_2MoO_4$	120	0,2—0,25 ccm HCl (1,19)	3,5 bis 4[1])	18—24	—	20°, am Ende von selbst siedend	25 bis 30[2])	Fischer u. Weise (c)
4	S_1	400 bis 600	0,15 als $(NH_4)_2MoO_4$	120	3 g $NH_4C_2H_3O_2$ 1 ccm $HC_2H_3O_2$ 50%ig	—	—	0,925 bis 0,95	90°	1¾ Std.	Fischer (e)
5	S_1	400 bis 600	0,05 bis 0,15 als $(NH_4)_2MoO_4$	130	1,5 g NH_4Cl 1 ccm C_2H_5OH 1 ccm $HC_2H_3O_2$ 50%ig	0,15 bis 0,10	2,2 bis 1,9	0,85 bis 0,90	85 bis 90°	90 bis 120	Fischer u. Lageman (e)
6	S_1	400 bis 600	0,05 bis 0,15 als $(NH_4)_2MoO_4$	130	1,5 g NH_4Cl 1 ccm $HC_2H_3O_2$ 50%ig	0,6 bis 0,4	2,5	—	85 bis 90°	60—90	Fischer u. Lageman (e)
7	NN_1	400 bis 600	0,05 bis 0,15 als $(NH_4)_2MoO_4$	130	1,5 g NH_4Cl 1 ccm C_2H_5OH 1 ccm $HC_2H_3O_2$ 50%ig	0,4 bis 0,15	2,1 bis 2,4	0,85 bis 0,90	85 bis 90°	70 bis 100	Fischer u. Lageman (e)
8	S_1	—	0,2 als $(NH_4)_2MoO_4$	130	3 g NH_4Cl 2 ccm $HC_2H_3O_2$ 50%ig	0,2 bis 0,26	2,6 bis 3,0	—	70 bis 80°	30 bis 60[3])	E. Büttgenbach (f)
9	S_1	—	0,2 als $(NH_4)_2MoO_4$	130	3 g $NH_4C_2H_3O_2$ 3—5 Tropfen Essigsäure 50%ig	0,3 bis 0,35	3,4 bis 3,8	—	70 bis 80°	20 bis 36[4])	E. Büttgenbach (f)

Für ND 100. [2]) Glühdauer 2 Stunden bei 400° C.
Glühdauer 30—60 Minuten bei 430° C. [4]) Glühdauer 10—20 Minuten bei 430° C.

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. MoO_3	gef. MoO_3	Diff. mg	Analytiker
1	0,2250	0,2246	— 0,4	Exner
2	0,1200	0,1197	— 0,3	Wherry u.
	0,1200	0,1198	— 0,2	E. F. Smith
3	0,1928	0,1930	+ 0,2	Weise
5	0,1633	0,1637	+ 0,4	Lageman
6	0,0816	0,0819	+ 0,3	Lageman
7	0,1633	0,1630	— 0,3	Lageman
8	0,1628	0,1626	— 0,2	Niehaus
	0,1628	0,1630	+ 0,2	
9	0,1628	0,1630	+ 0,2	Niehaus
	0,1628	0,1626	— 0,2	

Fischer und Weise (c) haben, da sie nach obigen Angaben zu keinen guten Werten kamen, die Schwefelsäure durch die flüchtige Salzsäure ersetzt. In dem Maße als gegen Ende der Elektrolyse sich das Bad erwärmt wird diese Säure vertrieben, so daß eine gerade für das Ende günstige Acidität erhalten wird. Da aber nach den Untersuchungen von C. Chilesotti und A. Rozzi[1]) der Niederschlag außer anderen Fremdstoffen auch Alkalisalze der Mineralsäuren einschließt, und zwar dies umso mehr, je geringer seine Acidität, so ist bei Gegenwart solcher die Fällung zu wiederholen.

K. Wolf (d) hat in eingehenden Versuchen diese Arbeitsweise geprüft und ihre Brauchbarkeit bestätigt.

A. Fischer hat zur Erniedrigung der Acidität auch Essigsäure verwendet und in gemeinsamen Versuchen mit Cl. Lageman (e) die Bedingungen hierfür ermittelt, und zwar nicht nur zur Fällung auf die Schale, sondern auch auf das Doppelnetz. Da der Elektrolyt einen hohen Widerstand besitzt, wird ein Leitsalz zugesetzt, als welches Fischer anfänglich Ammonchlorid, später aber — und wie er auch Büttgenbach (f) — Ammonacetat auswählte. Es wird dadurch eine hohe Badspannung und damit eine vorzeitige, den Niederschlag lockernde Wasserstoffentwicklung vermieden und eine Fällung erhalten, welche sich in kürzerer Zeit in das Molybdän(VI)oxyd überführen läßt. Nach Büttgenbach haftet der Niederschlag auf dem Netz nicht gut, die Schale aus V2A-Stahl verbietet sich wegen ihrer Oxydation beim Glühen.

Das Ende der Fällung erkennt man durch Ueberhöhung der benetzten Wandung und am Ausbleiben der Rhodanidreaktion in einer

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 879 (1905).

Probe des Bades (Zusatz von HCl, KCNS und etwas Zn). Das Waschen erfolgt mit heißem Wasser, da das Oxyd einen anderen Ausdehnungskoeffizienten hat als das Platin und bei rascher Abkühlung abblättert. Es erfolgt nach Fischer ohne, nach Büttgenbach besser mit Stromunterbrechung, da das Oxyd gerade unterhalb der Scheibe abspringt.

Fischer und Lageman haben zur Abscheidung des Molybdäns auch nach dem Prinzip der Kurzschlußmethoden gearbeitet, da sich zeigte, daß die Spannung 3 Volt nicht überstieg und bei dieser die Wasserstoffentwicklung einsetzt. Unter Einbehaltung der Bedingungen 6 in Tabelle 72 haben sie sowohl auf das Netz wie auf die Schale in 90—130 Minuten obige Oxydmenge mit gutem Erfolg niedergeschlagen. Stromstärke 0,3—0,10 bzw. 0,16—0,08 Amp.

Uran.

Atomgewicht U = 238,2.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 1,235 mg für $UO_2^{\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ = + 0,230 Volt (b).
Ueberspannung der H_2-Entwicklung η_H nicht bekannt.

Literatur.

(a) E. T. Wherry und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 806 (1907); Chem. Zentralbl. 1907 II, 743.
(b) A. Fischer und E. K. Rideal, Zeitschr. f. anorg. Chem. 81, 170 (1913).

Uran läßt sich durch Elektrolyse der mit Essigsäure oder Ammoniumkarbonat versetzten Lösung seiner Salze an der Kathode als schwarzes Uran(IV, VI)oxydhydrat abscheiden. Dasselbe haftet ebenso fest an der Schale wie das Molybdän(III)oxydhydrat und läßt sich durch Trocknen und Glühen in das wägbare Uran(IV, VI)oxyd (U_3O_8) überführen. Die elektrolytische Abscheidung ist unabhängig davon, ob das Uran als Acetat, Nitrat oder Sulfat vorliegt und läßt sich nach Wherry und E. F. Smith in 30 Minuten unter Anwendung einer rotierenden Anode zu Ende führen. Die Methode gestattet gleichfalls eine Trennung des Urans von den Alkalien und alkalischen Erden. Tabelle 73, S. 258, enthält die einzuhaltenden Bedingungen.

A. Fischer hat diese Methode geprüft, fand sie jedoch so wenig zuverlässig, daß er ihr eingehendes Studium aufnahm, welches zu den auf S. 373 angegebenen Bedingungen führte.

Um die Arbeit Fischers anzudeuten, seien hier die Versuchsergebnisse kurz erwähnt. Es wurde aus dem Temperaturkoeffizienten für die Leitfähigkeit des niedergeschlagenen Oxydhydrates festgestellt,

Tabelle 73.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Touren-zahl	angew. U in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
							Klemmen-spannung	Kathoden-potential			
1	S_3	300	0,15—0,25 als $(UO_2)SO_4$	125	0,2—0,3 ccm Eisessig + 2½—5½ g Na-Acetat	3—4	12—14	—	50 bis 60°	15—30	Wherry u. E. F. Smith (a)
2	S_3	300	0,15—0,25 als $(UO_2)SO_4$	125	1—2 g Ammon-karbonat	5	13—15	—	gew.	25—30	Wherry u. E. F. Smith (a)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. U_3O_8	gef. U_3O_8	Diff. mg	Analytiker
1	0,1527	0,1525	— 0,2	Wherry u. E. F. Smith
1	0,2613	0,2611	— 0,2	Wherry u. E. F. Smith
2	0,2613	0,2613	± 0	Wherry u. E. F. Smith

daß es sich um eine elektrolytische Stromleitung handelt. Ferner wurde die Zersetzungsspannung im sauren wie alkalischen Elektrolyt gemessen, der Uebergang des gefällten Oxydhydrates in das Oxyd verfolgt, die Zusammensetzung der verschieden gefärbten Oxyde ermittelt und die für die Fällung aus saurer Lösung optimale [H˙] errechnet.

Gruppe V.

Seltene Erden, Erdalkali- und Alkalimetalle.

Literatur.

(a) J. H. Hildebrand, Dissertation. Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 447 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 8.

(b) H. S. Lukens u. E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1455 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 2075.

(c) Th. P. Mc Cutcheon u. E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1460 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 2076.

(d) Th. P. Mc Cutcheon, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1445 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 2074.

(e) F. A. Gooch u. H. L. Read, Zeitschr. f. anorg. Chem. **64**, 287 (1909).

(f) J. S. Goldbaum u. E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 1705 (1908); 32, 1468 (1910).
(g) Ch. A. Peters, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 127 (1911).
(h) J. S. Goldbaum, Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 35 (1911).
(i) R. Geith, Chem. Ztg. 46, 743 (1922).
(k) B. S. Neuhausen, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 1411 (1923).
(l) L. M. Dennis u. B. J. Lemon, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 131 (1915).
(m) Derselbe u. P. A. van der Meulen, ibid. 37, 1963 (1915).
(n) Derselbe u. A. E. Ray, ibid. 40, 174 (1918).

Die elektroanalytische Abscheidung der seltenen Erden erfolgt nach L. M. Dennis und Mitarbeitern (l bis n) als Hydroxyd an einer Quecksilberkathode. Sorgt man für eine lebhaft bewegte Oberfläche, indem Luft durch das Metall gedrückt wird, so gelangt man zu schnellen Trennungen in dieser Gruppe, insbesondere des Erbiums, Holmiums und Thuliums von Yttrium. Es handelt sich bei diesen Trennungen um Fraktionierung durch Elektrolyse.

Die Möglichkeit, die Alkalimetalle und alkalischen Erden quantitativ und zwar als Amalgame abzuscheiden, wurde zuerst von E. F. Smith[1]) erwiesen. Dieser Forscher erkannte nämlich, daß diese Abscheidung aus den Halogensalzen der betreffenden Metalle möglich wird, wenn man die Anionen an der Anode bindet und so verhindert, daß die sonst im Elektrolyten gelösten, eventuell noch weiter oxydierten Halogene das Amalgam wieder auflösen. Er verwendet daher neben der Quecksilberkathode die von Vortmann[2]) zur Bestimmung von Halogenen zuerst benutzte Silberanode, da sich Silber mit den verschiedensten Anionen zu unlöslichen Verbindungen vereinigt.

Hildebrand hat hierauf für die schnelle Bestimmung der Alkalien neben den Halogenen eine der bekannten Kellnerschen[3]) Schaltung entsprechende Zelle konstruiert (siehe Fig. 34 S. 99). Die Form und Handhabung derselben ist S. 127 genau beschrieben. Durch eine schwache Rotation der Anode erreicht Hildebrand einen doppelten Vorteil. Erstens ist die vollständige Abscheidung des Amalgams infolge der Flüssigkeitsbewegung in sehr kurzer Zeit beendet. Zweitens wird die auf dem Quecksilber in dünnen Häutchen schwimmende Legierung durch die Zentrifugalkraft der kreisenden Lösung in den Außenraum der Zelle getrieben, wo sie unter Mitwirkung von Nickel und Chlornatrium in Hydroxyd verwandelt wird. Letzteres wird

[1]) E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 890 (1903); Chem. Zentralbl. 1903 II, 1207.

[2]) G. Vortmann, Monatsh. f. Chem. 15, 280 (1894); 16, 674 (1895).

[3]) Vgl. F. Foerster, „Elektrochem. wässeriger Lösungen“, 3. Aufl. 1922, S. 772.

nach Beendigung der Elektrolyse durch eingestellte Säure titriert. Wägt man die Silberanode, so lassen sich die Halogene gleichzeitig mitbestimmen. Die sich hierauf beziehenden Methoden sind besonders beschrieben (siehe S. 266 ff.).

Die Schwierigkeiten der Methode bestehen darin, daß namentlich gegen Ende der Zersetzung an der Anode neben Halogen auch Sauerstoff frei wird, welcher lösliche Silbersalze (in der Hauptsache Hypochlorit neben Chlorat) in den Elektrolyt und damit auch Silber zur Kathode bringt. Diese schon von Vortmann[1]) gemachten Beobachtungen haben insbesondere Gooch und Read (e) bestätigt, doch haben Goldbaum und Smith (f) sowie Peters (g) gezeigt, wie diese Fehler vermieden oder doch auf ein Minimum reduziert werden können.

Goldbaum (h) hat dann gezeigt, daß die gefundenen Werte den auf andere Weise ermittelten Atomgewichten (Cl : Br : Na) entsprechen.

R. Geith (i) hat eine der Hildebrandschen ähnliche Apparatur verwendet, doch bindet er das Halogen — es handelt sich um die Natriumbestimmung aus salzsaurer Lösung neben viel Aluminium — nicht an das Anodenmaterial, sondern entwickelt es an Kohle oder Platin und sorgt für starken Abzug der Gase.

B. S. Neuhausen (k) hat die Potentialänderungen der Natriumamalgamelektrode bei Aenderung der [$Na^{\cdot}$], bei Gegenwart anderer Salze und Gelatine für die Natriumbestimmung studiert.

Zur Ausführung der Alkalibestimmung ist es nach Goldbaum und Smith (e) nötig, die Platinnetzanode aus einer Kaliumsilbercyanidlösung zu versilbern, dann in verdünnter Salzsäure und hierauf mit destilliertem Wasser zu waschen. Alsdann erhitzt man auf dunkle Rotglut und erhält so eine von Einschlüssen aus dem Versilberungsbad freie Elektrode.

Nach Beendigung der Elektrolyse erwärmt man die Elektrode am besten in einem elektrisch beheizten Ofen auf 300° C während 10—15 Minuten. Da bei 250° C das Silberoxyd unter Sauerstoffabgabe zerfällt, erhält man eine in ihrem Gewicht nur um die Halogenaufnahme vermehrte Elektrode. Peters empfiehlt ein nachträgliches Erhitzen auf 400—500° während 5—10 Minuten.

Zu ihrer Regenerierung glüht er die Elektroden während 20 Minuten bei 500° C im Wasserstoffstrom.

In bezug auf ihr Verhalten in der Hildebrandschen Zelle kann man sämtliche Metalle in zwei große Klassen einteilen. Ent-

[1]) Loc. cit.

weder gelangen die Metalle als beständige Quecksilberlegierungen in den Außenraum der Zelle, oder aber sie bilden nur sehr unbeständige Amalgame und treten daher schon im Innenraum der Zelle wieder als Hydroxyde auf. Letzteres Verhalten zeigen nur solche Metalle, deren Hydroxyde außerordentlich schwer löslich sind. Zu der ersten Klasse gehören die Metalle Kalium, Natrium, Lithium, Barium und Strontium, zu der zweiten die seltenen Erden, die Metalle der 4. Gruppe außer Blei und die der übrigen Gruppen mit einigen Ausnahmen, wie Cadmium und Zink. Calcium und Magnesium stehen zwischen beiden Klassen, da sie zum Teil als Amalgame in den Außenraum der Zelle gelangen, zum anderen Teil schon im Innenraum Hydroxyde bilden. Nur unter besonderen Maßregeln gelingt es, sie entweder ganz in den Außenraum überzuführen oder aber vollständig als Hydroxyde im Innenraum der Zelle auszufällen.

Diese von Lukens und E. F. Smith, sowie Mc Cutcheon und E. F. Smith gemachten Beobachtungen ermöglichen außer der Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle zahlreiche Trennungen derselben von den erwähnten, als Hydroxyde ausfallenden Metallen.

Barium.

Atomgewicht Ba = 137,4.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,712 mg für $Ba^{\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Ba^{\cdot\cdot}}$ = — 2,82 Volt (unsicherer Wert).

Die quantitative Abscheidung des Bariums als Amalgam gelingt dank der Löslichkeit des Bariumhydroxyds ohne Schwierigkeit mit Hilfe des Hildebrandschen Apparates. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 74, S. 262 enthalten.

Das im Außenraum gebildete Bariumhydroxyd wird durch $^{1}/_{10}$ n-Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriert.

Strontium.

Atomgewicht Sr = 87,6.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,454 mg für $Sr^{\cdot\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Sr^{\cdot\cdot}}$ = — 2,77 Volt (unsicherer Wert).

Die Bestimmung des Strontiums gelang bei Anwendung von Strontiumbromid unter den für Barium angegebenen Bedingungen. Lukens und E. F. Smith fanden folgende Resultate (Tabelle 75, S. 262).

Tabelle 74.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Tou-ren-zahl	angew. Ba in g	Vol. ccm	Elektrolyt[1])	Amp.	Volt Klemmen-spannung	Volt Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
1	Z_2	300	0,22 als $BaCl_2$	50	$BaCl_2$ in H_2O gelöst	0,3	3,5—4	—	gew.	40—60	Lukens u. E. F. Smith (b)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Ba	gef. Ba	Diff. mg	Analytiker
1	0,2277	0,2276	— 0,1	Lukens u. E. F. Smith
	0,2277	0,2274	— 0,3	

Tabelle 75.

Analysendaten.

zu Nr.	angew. Sr	gef. Sr	Diff. mg	Analytiker
1	0,0727	0,0725	— 0,2	Lukens u. Smith
	0,0727	0,0727	± 0	

Calcium.

Atomgewicht Ca = 40,07.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,208 mg für Ca··-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Ca^{\cdot\cdot}}$ = — 2,56 Volt (unsicherer Wert).

Die eingangs angedeuteten, durch die Schwerlöslichkeit des Calciumhydroxyds der Bestimmung dieses Metalles entgegenstehenden Schwierigkeiten wußte Mc Cutcheon dadurch zu überwinden, daß er mit einer Spannung von 8 Volt elektrolysierte, während dieselbe gewöhnlich nur 5 Volt beträgt, und daß er in den Außenraum der Hildebrandschen Zelle titrierte Salzsäure in geringem Ueberschuß brachte, wodurch das im Calciumamalgam enthaltene Calcium sofort gebunden wird.

[1]) In den Tabellen 74—84 besteht der Elektrolyt im Sinne der bisher gemachten Angaben eigentlich nur aus Wasser. Da letzteres jedoch erst durch das darin gelöste Metallsalz zu einem verwendbaren Elektrolyten wird, so ist in den genannten Tabellen ausnahmsweise das zu bestimmende Metallsalz unter „Elektrolyt" mit angeführt.

Auf welche Weise Mc Cutcheon die höhere Spannung erzielt, ist nicht ersichtlich. Es ist jedoch anzunehmen, daß dieselbe infolge der geringen Menge des angewandten Calciumchlorids möglich wird, eventuell nur am Schluß der Elektrolyse geherrscht hat.

Die Bedingungen sind in Tabelle 76 enthalten.

'abelle 76.

Bedingung

Nr.	Elektroden-type	Touren-zahl	angew. Ca in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmen-spannung	Volt: Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
1	Z_2	300	0,03 als $CaCl_2$	50	$CaCl_2$ in H_2O gelöst	0,1 bis 0,02	8	—	gew.	120	Mc Cutcheon (d)

d

Nr.	angew. Ca	gef. Ca	Diff. mg	Analytiker
1	0,0278	0,0272	−0,6	Mc Cutcheon
	0,0278	0,0280	+0,2	

Kalium.

A omgewich K 9,10.
E ektrochem equivalent pro 1 A 0,406 mg K
E ektrolytisc ential EP_K. = — 3. sicherer

Tabelle 77

a) Bedingung

Nr.	Elektroden-type	Touren-zahl	angew. K in g	Vol. ccm			Klemmen-spannung	Kathoden-potential			Autor u Literatu zeiche
1	Z_2	300	0,04 als K_4FeCN_6	50	$K_4Fe(CN)_6$ in H_2O	0,15 bis0,01	4—4,5 bzw. 3,0 bis 5,0	—	gew.	30	Hildebrand (a)
2	Z_2	300	0,04 als K_3FeCN_6	50	$K_3Fe(CN)_6$ in H_2O	0,40 bis0,01	2—5	—	gew.	30—40	Hildebrand (a)
3	Z_2	300	0,15 KCl + 0,12 NaCl	50	KCl + NaCl in H_2O	0,5 bis 0,02	3,5 bis 5,0	—	gew.	45	Mc Cutcheon (d)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. K	gef. K	Diff. mg	Analytiker
	0,0391	0,0384	— 0,7	Hildebrand
	0,0391	0,0389	— 0,2	
	0,0392	0,0389	— 0,3	Hildebrand

Die Bedingungen für die Abscheidung des Kaliums sind von Hildebrand und Mc Cutcheon ermittelt worden. Ersterer schied dasselbe aus dem Kaliumeisen(II)cyanid und -eisen(III)cyanid, letzterer aus dem Chlorid zusammen mit Natrium ab. Die einzuhaltenden Bedingungen befinden sich in Tabelle 77 (S. 263).

Natrium.

Atomgewicht Na = 23,00.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,239 mg für $Na^{\cdot}$-Ion.
Elektrolytisches Potential $EP_{Na^{\cdot}}$ = — 2,71 Volt (unsicherer Wert).

Hildebrand bestimmt das Natrium bei Gegenwart von Brom-, Kohlensäure- und Phosphorsäureionen durch Zuhilfenahme der Silberanode, während Mc Cutcheon diese Bestimmung bei Gegenwart von SO_4-Ion durch Anwendung einer Bleianode versuchte (Versuch 4, Tabelle 78). Letztere dient zur Aufnahme des Schwefelsäurerestes.

Tabelle 78.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Na in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	Z_2	300	0,02 als NaBr	25	NaBr in H_2O	0,65 bis 0,01	5,0	—	gew.	30	Hildebrand (a)
2	Z_2	300	0,03 als Na_2CO_3	25	Na_2CO_3 in H_2O	0,15 bis 0,01 bzw. 0,65 bis 0,01	3,5 bis 5,0 bzw. 5,0	—	gew.	60 bzw. 50	Hildebrand (a)
3	Z_2	300	0,03 als Na_3PO_4	25	Na_3PO_4 in H_2O	0,50 bzw. 0,30	5—4 bzw. 4,0	—	gew.	75 bzw. 60	Hildebrand (a)
4	Z_2	250	0,03 als Na_2SO_4	50	Na_2SO_4 in H_2O	0,1 bis 0,01	5	—	gew.	30	Mc Cutcheon (d)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Na	gef. Na	Diff. mg	Analytiker
1	0,0231	0,0233	+ 0,2	Hildebrand
2	0,0323	0,0325	+ 0,2	Hildebrand
	0,0346	0,0349	+ 0,3	
3	0,0343	0,0343	± 0	Hildebrand
	0,0343	0,0340	− 0,3	
4	0,0276	0,0274	− 0,2	Mc Cutcheon
	0,0276	0,0276	± 0	

Nach Peters (g) sind folgende Fällungsbedingungen die günstigsten: 50 ccm 0,1n-NaCl, 1,2—1,5 Amp., welche bis auf 0,1 Amp. herabgehen. Dauer 18—20 Minuten. Die auf die Quecksilberkathode übergehende Silbermenge kann für analytische Zwecke vernachlässigt werden. Nach Beginn der Elektrolyse enthält die innere Zelle immer Natriumhydroxyd. Die Natriumwerte fallen im Mittel um + 0,5 mg zu hoch aus und schwanken zwischen + 1,6 und — 1,8 mg. (Weiteres siehe bei Chlor, S. 267.)

Der Bleiüberzug wurde hergestellt durch Elektrolyse einer Auflösung von Sulfocyanblei in Kaliumhydroxyd.

Die von Hildebrand und Mc Cutcheon angegebenen Bedingungen sind in Tabelle 78 (S. 264) enthalten.

Lithium, Rubidium und Caesium.

Auch die Bestimmung von Lithium, Rubidium und Caesium gelingen in der Hildebrandschen Zelle mit 20 qcm Kathodenoberfläche gegen eine rotierende Silberanode. Von Rubidium- und Caesiumchlorid werden je 0,1 g mit 0,05—0,02 Amp. in 35—40 Minuten zerlegt, von Lithiumchlorid dieselbe Menge mit 0,3—0,01 Amp. in 30—35 Minuten[1][2].

Ammonium.

Die Zerlegung von 0,1 g NH_4Cl bzw. NH_4CNS oder 0,2 g NH_4Br gelingt ebenfalls mit befriedigenden Resultaten, doch muß man der leichteren Zersetzlichkeit des Ammoniumamalgams wegen die Elektrolyse beschleunigen. Man rückt die Anode auf 1 cm Abstand an die Kathode, erhöht die Tourenzahl auf 750 statt 300 Umdrehungen und elektrolysiert durchgehends mit 5—8 Volt. Die Elektrolyse ist in 20 bis 35 Minuten beendet[1].

[1]) J. S. Goldbaum u. E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 1705 (1908).

[2]) Siehe auch W. D. Treadwell, op. cit. S. 157.

Die Bestimmung der Alkalimetalle gelingt im Gegensatz zu derjenigen des Calciums infolge der großen Löslichkeit der entsprechenden Hydroxyde ohne jede Schwierigkeit. Auch ist die Gegenwart der meisten Anionen ohne störenden Einfluß.

Wie man aus den Arbeiten der letzten Jahre (e bis i) sieht, erstreckt sich das Interesse fast nur auf die Bestimmung des in anderer Weise nur schwierig oder indirekt quantitativ zu fassenden Natriums.

Gruppe VI.

Metalloide und Anionen.

Literatur.

(a) L. H. Ingham, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1251 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 1756.
(b) J. H. Hildebrand, Dissertation. Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 447 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 8.
(c) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. **91**, 373 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** I, 1460.
(d) Th. P. Mc Cutcheon, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1445 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 2074.
(e) H. S. Lukens u. E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1455 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 2075.
(f) F. A. Gooch u. H. L. Read, Zeitschr. f. anorg. Chem. **64**, 287 (1909).
(g) J. S. Goldbaum u. E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1468 (1910); Chem. Zentralbl. **1911** I, 37 und die Literaturzitate (g) und (h) der Gruppe V, S. 258.
(h) W. Boettger, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 698 (1910).
(i) E. Lasalla, Ann. soc. espan. Fis. Quim. [2] **17**, 88, 235; Chem. Zentralbl. **1919** IV, 809 u. **1920** II, 580.
(k) G. Schay, Zeitschr. f. Elektrochem. **29**, 123 (1923).

Wie die chemische Bindung des Anions bei der Elektrolyse die quantitative Abscheidung der Metalle der V. Gruppe als Amalgame begünstigt, so unterstützt umgekehrt auch die Abscheidung des Kations als Amalgam die quantitative Bestimmung der Anionen. Zur Ausführung der letzteren benutzt man am besten, wie bei der Abscheidung der Alkalien und Erdalkalien, die Hildebrandsche Zelle, wozu die Platinanode stark versilbert wird. Eine Ausnahme bildet nur die Bestimmung der Salpetersäure, die auf der Reduktion derselben zu Ammoniak beruht und an beliebig geformten Platinelektroden vorgenommen werden kann.

Fluor.

Atomgewicht F = 19,0.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,197 mg für F'-Ion.

Mit Ausnahme von Fluor lassen sich sämtliche Halogene an einer Silberanode quantitativ abscheiden, Jodsilber allerdings nur in sehr kleinen Mengen.

Da die Bestimmung des Fluors infolge der Löslichkeit des Silberfluorids nicht gelingt, versuchte Mc Cutcheon dieselbe durch Anwendung einer Bleianode zu ermöglichen, jedoch ohne Erfolg.

Chlor.

Atomgewicht Cl = 35,45.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,367 mg für Cl'-Ion.

Während Hildebrand bis zu 0,07 g Chlor mit Hilfe der von ihm konstruierten Zelle ohne Rotation der Silberanode als Chlorsilber abscheidet, bestimmt Mc Cutcheon etwa die doppelte Menge Chlor aus einem Gemisch von Chlornatrium und Chlorkalium unter Rotation der Silberanode. Die von ihm eingehaltenen Bedingungen befinden sich in Tabelle 79.

Tabelle 79.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cl in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Anodenpotential			
1	Z_2	300	0,15 als NaCl + KCl	50	KCl + NaCl in H_2O	0,5 bis 0,02	3,5 bis 5,0	—	gew.	45	Mc Cutcheon (d)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cl	gef. Cl	Diff. mg	Analytiker
1	0,1416	0,1420	+ 0,4	Mc Cutcheon
	0,1416	0,1414	— 0,2	

Für die Chlorabscheidung gelten dieselben Maßnahmen wie für die Alkalibestimmung. Gooch und Read (f) haben die von Vortmann[1]) bereits gemachten Beobachtungen auch für die Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure an Silberanoden bestätigt. Es wird nicht nur Chlor sondern auch Sauerstoff an der Anode in Freiheit gesetzt, und

[1]) Loc. cit. S. 259.

da letzterer lösliche Silbersalze — in der Hauptsache Hypochlorit neben wenig Chlorat — bildet, kann Silber kathodisch niedergeschlagen werden, zum Teil aber auch in der Lösung verbleiben.

Es gelang Goldbaum und Smith (g) diese Schwierigkeiten zu überwinden, wie schon S. 260 angedeutet. Vor allem muß dafür gesorgt werden, daß die aus dem Versilberungsbad gezogene und mit Salzsäure und Wasser gewaschene Anode nicht zu hoch erhitzt wird. Schmilzt nämlich dabei das Silber, so wird Chlor molekular abgeschieden, nur das poröse Metall sichert die Bindung des atomaren Chlors.

Vermeidet man ferner eine zu hohe Stromdichte, indem man bei 2,5—5 Volt den Abstand zwischen den beiden Elektroden auf 15 mm beläßt, so ist auch kein Verlust an locker sitzendem, weil zu schnell gebildetem Chlorsilber, zu befürchten.

Es wurden aus 90 ccm einer Salzsäurelösung 0,07—0,14 g Cl in 20—35 Minuten mit 0,8—0,005 Amp. ausgeschieden, ohne daß größere Differenzen als ± 0,1—0,2 mg auftraten. In solchen Fällen waren dann auch Erscheinungen, wie sie Gooch und Read (f) beobachteten, nicht zu bemerken.

Der Vorgang der Halogensilberfällung ist experimentell von J. S. Goldbaum (h auf S. 259) aufs genaueste verfolgt worden, ferner hat ihn J. H. Reedy [1]) theoretisch wie experimentell studiert, wenn auch nicht im Verfolg analytischer Ziele. A. H. W. Aten [2]) hat an diese Bemühungen die theoretischen Hilfsmittel der Diffusionstheorie Nernsts angelegt und gelangte zu der Erkenntnis, daß die elektrolytische Halogenbestimmung zu den genauesten analytischen Bestimmungen gehört. Seine Ausführungen sind im theoretischen Teil kurz wiedergegeben (S. 84 bis 87).

Gleichwohl hat Reedy [3]) seine Studien fortgesetzt und gelangte zu einer indirekten Methode der Halogenbestimmung, welche darin besteht, das gefällte und gewogene Halogensilber zu Metall zu reduzieren und aus der Gewichtsdifferenz die Halogenmenge zu ermitteln. Er elektrolysiert in 0,5 molar schwefelsaurer Lösung an einer blanken Platinkathode bei einem konstanten Potential von 0,59 Volt der Silberanode. Die hierbei auftretenden Verluste an Silber stören nicht.

Titriert man das im Außenraum der Zelle gebildete Alkalihydroxyd, so läßt sich durch eine einzige Elektrolyse die Summe

[1]) Amer. Journ. Science (Sill) [4] **40**, 281, 400 (1915).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **92**, 320 (1918).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1898 (1919).

von Chlor und Alkalimetallen (Kalium und Natrium) auffinden und sich so der Gehalt an beiden Metallen berechnen. Nach Lukens und Smith kann man das Chlor mit gleichem Erfolge bei Gegenwart von Barium statt Alkali bestimmen.

Auch Peters hat auf diese Weise Chlor neben Natrium bestimmt (siehe S. 265), doch differieren die gefundenen Chlorwerte im Mittel um 0,5 mg von den angewandten.

Brom.

Atomgewicht Br = 79,96.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,8[illegible] mg für Br′-Ion.

Ebenso glatt verläuft die Abscheidung des Broms als Bromsilber. Hildebrand bestimmt dasselbe in Natriumbromid, während Lukens und Smith die Bestimmung mit Strontiumbromid ausführen. Die einzuhaltenden Versuchsbedingungen sind in Tabelle 80 enthalten:

Tabelle 80.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Tourenzahl	angew. Br in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Anodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	Z_2	300	0,08 als NaBr	25	NaBr in H_2O	0,65 bis 0,01	5,0	—	gew.	30	Hildebrand (b)
2	Z_2	300	0,07 als $SrBr_2$	50	$SrBr_2$ in H_2O	0,3	3,5 bis 4,0	—	gew.	40—60	Lukens u. Smith (e)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Br	gef. Br	Diff. mg	Analytiker
1	0,0800	0,0798	− 0,2	Hildebrand
	0,0800	0,0802	+ 0,2	

Goldbaum und Smith (g) haben mit einer etwas geringeren Präzision auch Brom in Bromwasserstoffsäure bestimmt. Sie fixierten 0,07 g Br mit 0,35—0,002 Amp. bei 3 Volt in 50 Minuten an eine Silberanode.

Jod.

Atomgewicht J = 126,97.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 1,315 mg für J′-Ion.

Hildebrand vollzog die Abscheidung des Jods an einem vertikal gerichteten, zylindrisch zusammengerollten, versilberten Platinnetz und der in Fig. 35 (S. 99) abgebildeten Quecksilberkathode ohne Elektrolytbewegung innerhalb 45—75 Minuten.

Trennung der Halogene voneinander.

Eine eigentliche schnellelektrolytische Trennung der Halogene voneinander ist noch nicht ausgearbeitet worden, doch sei hier auf das Verfahren von G. Schay (k) verwiesen, in welchem bei bestimmten Anodenpotentialen die Halogene in Freiheit gesetzt werden. Eine gleichzeitig durchgeführte Destillation bewirkt Vollständigkeit der Abscheidung und gestattet eine titrimetrische Bestimmung nach bekanntem Verfahren. Die Methode eignet sich selbstverständlich auch für Einzelbestimmungen.

Schwefel.

Atomgewicht S = 32,06.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,166 mg für S''-Ion.

Nach Mc Cutcheon läßt sich das Schwefelion an einer Cadmiumanode mit Hilfe der Hildebrandschen Zelle quantitativ in Schwefelcadmium überführen. Die Cadmiumanode wird hergestellt durch galvanisches Ueberziehen der Hildebrandschen Platinelektrode mit Cadmium in einem Bad von Kaliumcadmiumcyanid. Bei vorsichtigem Arbeiten kann das bei der Bestimmung erhältliche Schwefelcadmium ohne Verlust ausgewaschen werden. Man trocknet dasselbe bei 115°.

Die von Mc Cutcheon ermittelten Bedingungen sind folgende:

Tabelle 81.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Tourenzahl	angew. S in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Anodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	Z_2	300	0,03 als Na_2S	50	Na_2S in H_2O gelöst	0,1 bis 0,03	3,5	—	gew.	65	Mc Cutcheon (d)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. S	gef. S	Diff. mg	Analytiker
1	0,0252 0,0252	0,0256 0,0251	+ 0,4 − 0,1	Mc Cutcheon

Kohlensäureion.

Molekulargewicht $CO_3 = 60$.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,311 mg für CO_3''-Ion.

Die physikalischen Eigenschaften des Silberkarbonats erfordern eine langsame Abscheidung desselben und die Anwendung einer schwach gerauhten Silberfläche. Letztere wird dadurch erzielt, daß man bei der nach S. 151 vorzunehmenden Versilberung den Rührer kurz vor Unterbrechung der Elektrolyse abstellt.

Gegen Ende der Karbonatabscheidung wird die im Innenraum der Hildebrandschen Zelle befindliche Lösung soweit verdünnt, daß die zweite Scheibe in das Bad eintaucht. Die mit Silberkarbonat überzogene Anode wird durch schwaches Glühen für die nächste Bestimmung vorbereitet.

Die zur Abscheidung erforderlichen Bedingungen sind in Tabelle 82 enthalten.

Tabelle 82.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. CO_3 in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Anodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	Z_2	300	0,04 als Na_2CO_3	50	Na_2CO_3 gelöst in H_2O	0,15 bis 0,01	3,5—5	—	gew.	60—70	Hildebrand (b)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. CO_3	gef. CO_3	Diff. mg	Analytiker
1	0,0420 0,0450	0,0416 0,0447	− 0,4 − 0,3	Hildebrand

Eisen(II)- und Eisen(III)cyanion.

Molekulargewicht $FeCN_6 = 211,96$.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,732 mg für $FeCN_6''''$-Ion
= 0,549 mg für $FeCN_6'''''$-Ion.

Für die Bestimmung der Eisen(II)- und Eisen(III)cyangruppe gibt Hildebrand die folgenden Daten an (Tabelle 83).

Tabelle 83.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. $FeCN_6$ in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Anodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	Z_2	300	0,05 als $K_4Fe(CN)_6$	50	$K_4Fe(CN)_6$ in H_2O gelöst	0,15 bis 0,01	3,0 bis 5,0	—	gew.	30	Hildebrand (b)
2	Z_2	300	0,07 als $K_3Fe(CN)_6$	50	$K_3Fe(CN)_6$ in H_2O gelöst	0,3 bis 0,01	4,5 bis 5,0	—	gew.	30—40	Hildebrand (b)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. $FeCN_6$	gef. $FeCN_6$	Diff. mg	Analytiker
1	0,0531	0,0527	— 0,4	Hildebrand
2	0,0710	0,0713	+ 0,3	Hildebrand

Phosphorsäureion.

Molekulargewicht $PO_4 = 95$.
Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0,162 mg für PO_4'''-Ion.

Bei der Bestimmung der Phosphorsäuregruppe nach dem Hildebrandschen Verfahren darf die Spannung 4 Volt nicht überschreiten, da das Silberphosphat sonst nicht festhaftet. Die Abscheidung der letzten Teile zieht sich hierdurch etwas in die Länge. Es empfiehlt sich, zu deren Aufnahme eine zweite Silberanode einzusetzen[1]).

Die im übrigen einzuhaltenden Bedingungen finden sich in Tabelle 84.

[1]) Zur Vorbereitung für eine weitere Bestimmung werden die einmal benutzten Silberanoden mit einer warmen, schwach bewegten Cyankaliumlösung so lange behandelt, bis das Silbersalz gelöst ist und das reine, weiße Silber wieder hervortritt.

Tabelle 84.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. PO_4 in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Anodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	Z_2	300	0,05 als Na_3PO_4	50	Na_3PO_4 gelöst in H_2O	0,3 bis 0,5	4	—	gew.	60—70	Hildebrand (b)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. PO_4	gef. PO_4	Diff. mg	Analytiker
1	0,0472	0,0470	— 0,2	Hildebrand
	0,0472	0,0478	+ 0,6	

Im Bestreben der Durchführung eines weitgehenden Platinersatzes hat neben anderen spanischen Analytikern E. Lasala (i) auch die Anionenbestimmung bearbeitet. Bei seinen Versuchen, welche sich auf die oben genannten Säurereste erstrecken, verfolgt er das Prinzip, diese als schwerlösliche Silbersalze niederzuschlagen und nach dem Auswaschen in Kaliumcyanid oder Ammoniak zu lösen und aus dieser Lösung das Silber an rotierender Eisenanode gegenüber einer vernickelten Kupferkathode zu fällen.

Bei Verwendung dieser Arbeitsweise wird man wohl die Originalliteratur nicht entbehren können.

Salpetersäureion.

Molekulargewicht $NO_3 = 62,01$.

Elektrochemisches Aequivalent pro 1 Amp./Sek. = 0.642 mg für NO_3'-Ion.

Während die bisher besprochenen Methoden zur Bestimmung der Anionen gewichtsanalytische sind, ist die elektrolytische Bestimmung der Salpetersäure eine maßanalytische, da abgesehen von dem für die Elektroanalyse nicht in Betracht kommenden Diphenylenamidodihydrotriazolnitrat[1]) (Nitronnitrat), kein Nitrat von so geringer Löslichkeit bekannt ist, daß es als Fällungsform für das Nitration dienen könnte.

[1]) Vgl. M. Busch, Ber. d. chem. Ges. 38. 861 (1905) und A. Gutbier, Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 494 (1905).

Die Analyse der Salpetersäure unter Anwendung der Elektrolyse beruht auf der von Luckow[1]) zuerst gemachten Erfahrung, daß Salpetersäure bei Gegenwart von Kupfersulfat kathodisch zu Ammoniak reduziert wird. Ulsch[2]) dagegen führt die Reduktion mit kompakten Kupferspiralen aus, deren Oberfläche er öfters durch oxydierendes Glühen und darauffolgendes Reduzieren regeneriert. Auf diesem Wege folgte ihm W. Böttger[3]), welcher die Drahtnetzelektrode verkupfert und zwar unter solchen Stromverhältnissen, daß sich schwammiges Kupfer abschied. Er zeigte gleichzeitig, daß die Reduktion nicht etwa an die Gegenwart von Kupfer(I)salz gebunden ist, sondern in zuverlässiger Weise durch das Metall selbst erfolgt. Während Vortmann[4]) und Easton[5]) das gebildete Ammoniak nach voraufgegangener Destillation mit Alkali titrierten, bestimmt Ingham[6]) dasselbe in ein und derselben Lösung durch den Verbrauch an zugesetzter Normalsäure. Gleichzeitig führte er die Bestimmung mit Anwendung einer rotierenden Anode aus.

Inghams Resultate konnten weder von O. L. Shinn[7]) noch von Böttger bestätigt werden. Ersterer empfahl daher, den Elektrolyten nicht zu bewegen, um die Bildung schwammigen Kupfers zu begünstigen. Letzterer zeigte, daß Fehler bei dieser Reduktion dadurch entstehen, daß diese stets — auch an schwammigem Metall — unvollständig ist, indem Hydroxylamin gebildet wird. Wenn gleichwohl hie und da gute Resultate erzielt werden, so liegt dies daran, daß der entstandene Fehler durch andere kompensiert wird. So bindet solches Kupfer, welches sich beim Waschen der Elektrode oxydiert, Säure, die ihrerseits bei der nachherigen Titration ein Weniger an Alkali verbraucht. Diesem entspricht ein Zuviel an Nitrat.

Eine zuverlässige Schnellmethode kann daher nicht angegeben werden.

Die Reduktion salpetersaurer Lösungen.

Einige Metalle lassen sich in Gegenwart von Nitraten weder aus saurer noch alkalischer Lösung vollständig abscheiden. Da im

[1]) C. Luckow, Zeitschr. f. angew. Chem. 19, 11 (1880).
[2]) Ulsch, Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 546 (1897).
[3]) W. Böttger, ibid. 16, 698 (1910).
[4]) G. Vortmann, Ber. d. chem. Ges. 23, 2798 (1890).
[5]) Wm. H. Easton, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 1042 (1903); Chem. Zentralbl. 1903 II, 1392.
[6]) L. H. Ingham, ibid. 26, 1251 (1904).
[7]) O. L. Shinn, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 1378 (1908).

Laufe von Trennungen häufig nitrathaltige Lösungen resultieren, so muß man dieselben zur weiteren Analyse gewöhnlich mit Schwefelsäure eindampfen.

Sand zieht deshalb vor, die Nitratgruppe nach dem Luckowschen Prinzip zu Ammoniak zu reduzieren. Er verfährt zur schnellen Ausführung der Reduktion in folgender Weise:

Man überzieht die Netzkathode NN mit etwa 0,3 g schwammförmigem Kupfer aus einer 250 ccm betragenden Lösung von 0,3 g Kupfersulfat, 1,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 15 g Glukose mit einem Strom von 10 Amp. während 3 Minuten unter schwacher Bewegung des Bades. Die Reduktion der Salpetersäure wird nahe bei dem Siedepunkt der Lösung vollzogen und kann durch eine Hilfselektrode kontrolliert werden. Das Potential der Quecksilber(I)sulfat-2n-Elektrode gegen die Kathode steigt nämlich während der Reduktion von 0,52 auf 0,80 Volt. Das Ende der letzteren kann durch Diphenylamin geprüft werden. Die Reduktion von 1 ccm konzentrierter Salpetersäure dauert unter diesen Bedingungen 23 Minuten, wobei der Elektrolyt in einem Volumen von 100 ccm 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthält. Es können zu diesem Verfahren die Elektroden NN sowie NN_1 mit gleichem Erfolge benutzt werden.

Andere Anionen.

Arsensäure, Chromsäure und Oxalsäure lassen sich nach Hildebrand nur unvollkommen als Silbersalze abscheiden. Die Rhodangruppe läßt sich unter denselben Bedingungen wie Jod bestimmen. Mc Cutcheon versuchte, das Sulfation als Bleisulfat[1]) abzuscheiden, was jedoch mißlang, da die Fällung unvollständig war und neben dem Bleisulfat Bleisuperoxyd in größerer Menge auftrat.

Ebenso beruhen Versuche, anodisch auftretendes SO_4'' als Säure zu titrieren, auf falschen Voraussetzungen.

B. Trennungen.

Die Zahl der Methoden zur schnellen elektrolytischen Trennung der Metalle ist um vieles kleiner als die der Einzelfällungen.

In den bisher durchgeprüften Fällen hat die neue Arbeitsweise jedoch zu einer Verkürzung der Trennungsdauer geführt, die den Erfolgen hinsichtlich der Einzelfällungen gleichwertig zur Seite steht.

[1]) Vgl. S. 264.

Die Besprechung der Metalltrennungen erfolgt an Hand der getroffenen Gruppeneinteilung der Metalle (siehe S. 129), wodurch sich viele Trennungen von gemeinsamen Gesichtspunkten aus betrachten lassen. Die Trennungsmethoden sind stets unter dem bei der Trennung zuerst abgeschiedenen Metall besprochen. In einigen Fällen ist die Trennung zweier Metalle in doppelter Weise möglich, indem man entweder das eine oder das andere Metall zuerst abscheidet. Alsdann ist die eine Trennungsmöglichkeit bei dem ersten, die andere bei dem zweiten Metall beschrieben.

Gruppe I.

Kupfer.

Literatur.

(a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.
(b) D. S. Ashbrook, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1283 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 1761.
(c) Anna L. Flanigen, Dissertation. Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 455 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 96.
(d) Julia Langness, Dissertation. Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 459 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 93.
(e) A. Fischer, Chem.-Ztg. 31, 25 (1907).
(f) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London 91, 373 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** I, 1460.
(g) W. D. Treadwell, Zeitschr. f. Elektrochem. 19, 219 (1913).
(h) H. Biltz, Ber. d. chem. Ges. 58, 913 (1925).
(i) J. H. Buckminster u. E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1471 (1910).
(k) B. Kremann, Monatshefte f. Chemie 33, 1077 (1912).
(l) B. P. Richardson, Zeitschr. f. anorg. Chemie 84, 277 (1914).
(m) A. Sieverts u. W. Wippelmann, Zeitschr. f. anorg. Chemie 87, 169 (1914).
(n) E. Schürmann u. H. Arnold, Chem.-Ztg. 32, 886 (1908); Mitteilg. a. d. kgl. Materialprüfungsamt Lichterfelde 27, 470 (1909).
(o) A. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 591 (1909).
(p) F. Foerster, desgl. 27, 10 (1921).
(q) E. P. Schoch u. D. J. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1660 (1916).
(r) Anna J. Engelenburg, Zeitschr. f. analyt. Chem. 62, 257 (1923).

1. Trennung des Kupfers von Gruppe V.

Die Trennung des Kupfers von Gruppe V hängt nur von rein chemischen Faktoren ab, da eine elektrolytische Abscheidung der Metalle dieser Gruppe nicht in Frage kommt.

Bei der Auswahl von Lösungen ist also nur darauf zu achten, daß die in der Lösung verwandten Anionen mit den betreffenden Metallen der Gruppe keine unlöslichen oder schwerlöslichen Salze bilden.

So dürfen bei Gegenwart von Calcium, Barium und Strontium weder Schwefelsäure- noch Weinsäure- oder Oxalsäureionen zugegen sein. Auch sind alkalische Bäder hier nicht am Platze, da die betreffenden Metalle als Hydroxyde oder Karbonate ausfallen würden.

Zur Trennung des Kupfers von *Calcium, Barium* und *Strontium* eignet sich demnach nur die salpetersaure Lösung, und zwar richtet man sich nach den bei Kupfer (siehe Tabelle 23, S. 133) angegebenen Bedingungen. Aluminium schließt die Anwendung ammoniakalischer Elektrolyte aus. Das chemische Verhalten der *seltenen Erden* läßt gleichfalls nur die Anwendung der salpetersauren Lösung zu. *Cerisalze* werden voraussichtlich den Reduktionsvorgang an der Kathode infolge Depolarisation stören.

Untersucht sind nur die Trennungen des Kupfers von Aluminium und Magnesium.

Kupfer-Aluminium. Ashbrook wendet zur schnellen Trennung des Kupfers von Aluminium drei Elektrolyte an, eine schwefelsaure, salpetersaure und phosphorsaure Lösung. Aus der letztgenannten erhielt er schwammig aussehendes Kupfer, außerdem ließ sich darin Phosphor nachweisen.

Die Bedingungen zur Trennung des Kupfers aus der schwefelsauren und salpetersauren Lösung sind von den die Reduktion des Kupfers allein betreffenden Angaben kaum verschieden und in Tabelle 85 enthalten.

Tabelle 85.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cu in g	anwes. Al in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_3	600 bis 800	0,3 als $CuSO_4$	0,25 als $Al_2(SO_4)_3$	125	0,1 ccm H_2SO_4 (1.83)	4—5	1 bis 4.8	—	heiß	10	Ashbrook(b)
2*)	S_3	600 bis 800	0,3 als $CuSO_4$	0,25 als $Al_2(SO_4)_3$	125	1 ccm HNO_3 (1.43)	3	4 bis 5	—	heiß	20	Ashbrook(b)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	anwes. Al	Analytiker
1	0,2696	0,2696	± 0	0,25	Ashbrook
	0,2696	0,2695	− 0,1	0,25	
2	0,2874	0,2873	− 0,1	0,25	
	0,2874	0,2874	± 0	0,25	

Unter den von Ashbrook eingehaltenen Bedingungen war das aus der schwefelsauren Lösung abgeschiedene Kupfer schwammig. Bei Anwendung von 1 ccm Schwefelsäure soll nach seiner Aussage das Metall blanker und gleichförmiger sein.

Kupfer-Magnesium. Unter denselben Bedingungen wie von Aluminium läßt sich Kupfer von Magnesium trennen. In der salpetersauren Lösung entsteht bei zu hoher Stromstärke ein weißer Niederschlag von Magnesiumhydroxyd, hervorgerufen durch das aus der Salpetersäure gebildete Ammoniak. Derselbe löst sich jedoch leicht und vollständig in etwas Schwefelsäure.

Die von Ashbrook gefundenen Resultate sind ebenso übereinstimmend wie die oben für Aluminium angegebenen.

2. Trennung des Kupfers von Gruppe IV.

Ueber die elektrolytische Trennung des Kupfers von *Vanadin*, *Niob* und *Tantal* ist in der Literatur nichts zu finden. Von *Molybdän* und *Wolfram* läßt sich das Kupfer nach E. F. Smith[1]) aus dem Cyankaliumdoppelsalz nach der älteren Arbeitsweise in 5 bis 6 Stunden trennen. Angaben über die schnelle Ausführung dieser Trennungen bestehen noch nicht.

Nach W. D. Treadwell (g) ist die Fällung aus cyankalischer Lösung wegen der Verringerung der Konzentration an Kupferionen nicht unbedenklich; er schlägt dagegen vor, die Trennung Kupfer-Wolfram aus ammoniakalischer Lösung vorzunehmen, in welcher Wolfram als Wolframat vorliegt, Kupfer als Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat oder Acetat zugegen sein kann. Zu der 150 ccm betragenden Lösung setzt man 15—20 ccm konz. Ammoniak und 3—5 g Ammonsulfat zur Erhöhung der Leitfähigkeit und elektrolysiert an der Winklerschen Kathode in der Ruhe oder bei mäßiger Rotation und bei 18° C am kurz geschlossenen Bleiakkumulator

[1]) E. F. Smith, Elektrochemical Analysis 1902, 3. Aufl., S. 132.

(2 Volt). Die Fällung von 0,1 bis 0,2 g Cu erfolgt in der Ruhe in 3—3 1/2 Stunden, bei Bewegung in 20 Minuten. Die Elektrolyse kann ohne Schaden auch länger gehen. Auch bei einem großen Ueberschuß von Alkaliwolframat gelingt die Trennung.

Für die Trennung Kupfer-Molybdän ist das Verfahren nicht geeignet, da stets gegen Ende blaues Molybdänsalz gebildet und schließlich das schwarze Oxydhydrat kathodisch abgeschieden wird. Es muß daher entweder dessen Bildung verhindert resp. verzögert oder aber die Kupferabscheidung begünstigt werden. Ersteres wird weder durch die Anwendung von KCN nach dem Vorschlag von Smith erreicht noch durch eine geringe Stromstärke. Letzteres gelingt durch den Zusatz von Alkalisulfit, welches wohl zweiwertiges Kupfer zu einwertigem reduziert, nicht aber die Molybdänsäure. Bei 0,9 Volt Klemmenspannung fällt das Kupfer aus ammoniakalischer Lösung festhaftend aus, doch darf die Reduktion über das Ende der Kupferfällung nicht fortgesetzt werden, welches sich durch ein schnelles Abfallen der Stromstärke anzeigt. Man unterbricht die Elektrolyse 5 Minuten nach Verschwinden der Blaufärbung durch die Kupferionen. Die Bewegung des Elektrolyten ist hier unbedingt notwendig, um einmal gebildete Kupfer(II)ionen in Kupfer(I)ionen überzuführen und zum anderen die Reduktion von Molybdänsäure zu verhindern.

Tritt die Metallabscheidung nicht sogleich nach Einschalten des Stromes auf, so setzt man noch einige Kubikzentimeter Bisulfitlösung zu. Die Kathode halte man stets von Flüssigkeit bedeckt und schalte die Elektrolysierzelle im Nebenschluß an einen Bleiakkumulator oder kurz an ein Edison- oder Daniellelement. Als Elektroden verwendete Treadwell die Winklersche Netzkathode, welche in 4 mm Abstand von einer durchlochten Platinfolie umgeben war.

Aus einem Elektrolyt, welcher 15—30 ccm technischer Bisulfitlösung und 15—20 ccm Ammoniak enthielt, ließen sich 0,005—0,24 g Cu neben 0,35 g MoO_3 als Ammonmolybdat in 20—30 Minuten gut abscheiden. Die Stromstärke betrug etwa 0,7—0,05 Amp. (am Ende). Bei höherem Kupfergehalt konnte mit 1 Volt Spannung begonnen werden, doch wurde diese nur so lange beibehalten bis der Elektrolyt eine hellblaue Farbe angenommen hatte.

Das Molybdän wird nach Ueberführung in MoO_3 — Glühen bei 400—450° C im Porzellantiegel — zur Wägung gebracht.

F. G. Hawley [1]) verhindert die Mitfällung von Molybdän bei der elektrolytischen Kupferbestimmung in Erzen durch Zusatz von

[1]) Engin. Mining Journ. **110.** 162 (1920); Chem. Zentralbl. **1920** IV. 664.

NaCl, da 1 mg dieses genüge, um 6 mg Mo in Lösung zu halten. Wird trotzdem Molybdän in Menge von 0,10 bis 0,15 % mit dem Kupfer abgeschieden, so läßt sich durch Lösen und wiederholte Fällung das Kupfer rein erhalten.

Kupfer-Uran. Die schnelle Trennung des Kupfers von Uran wird nach Ashbrook unter denselben Bedingungen vorgenommen, wie diejenige von Aluminium. Die Analysenergebnisse finden sich in Tabelle 86.

Tabelle 86.

Analysendaten.

Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	anwes. U	Analytiker u. Literaturzeichen
1 (H_2SO_4-Lösung)	0,2890	0,2889	− 0,1	0,25	Ashbrook (b)
	0,2890	0,2890	± 0	0,25	
2*) (HNO_3-Lösung)	0,2742	0,2742	± 0	0,25	Ashbrook (b)
	0,2742	0,2741	− 0,1	0,25	

*) Empfehlenswertes Verfahren: Nr. 2.

Kupfer-Chrom. Die schnelle Abscheidung des Kupfers bei Gegenwart von Chrom gelang Ashbrook ebenfalls unter Einhalten der bei Aluminium angegebenen Daten.

Um aus der schwefelsauren Lösung bessere Niederschläge zu erhalten, empfiehlt Ashbrook die Elektrolyse mit 3 Amp. zu beginnen und die Stromstärke nach und nach auf 5 Amp. zu steigern. Es wird sich empfehlen, auch hier bei begrenztem Kathodenpotential zu elektrolysieren, wenn man ein tadelloses Metall erhalten will.

Im Falle der salpetersauren Lösung darf nach Ashbrook die Stromstärke 3 Amp. nicht überschreiten, da sonst zu hohe Kupfergewichte infolge Mitfällung von Chrom resultieren. Ohne Gegenwart von Kupfer ließen sich in der Tat 2,2 mg Chrom an der Kathode abscheiden.

Ashbrook gibt folgende Analysendaten (Tabelle 87).

Aus ammoniakalischer Ammonsulfatlösung gelang J. H. Buckminster und E. F. Smith[1]) die vollständige Abscheidung des Kupfers vom Chrom nicht.

Aus salzsaurem Elektrolyt erfolgt die Kupferfällung[2]) bei Gegen-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1471 (1910).

[2]) Siehe S. 138.

Tabelle 87.
Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	anwes. Cr	Analytiker u. Literaturzeichen
1 (H_2SO_4-Lösung)	0,2890	0,2890	± 0	0,25	Ashbrook (b)
2*) (HNO_3-Lösung)	0,2874	0,2875	+ 0,1	0,25	Ashbrook (b)

*) Zu bevorzugen: Nr. 2.

wart von Mangan, Chrom, Eisen, Nickel und Kobalt bei einem Kathodenpotential von nicht über 0,60 Volt, d. h. nicht über dem Abscheidungspotential von Wasserstoff an Kupfer, und bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln wie Formaldehyd und Hydroxylaminhydrochlorid (E. P. Schoch und D. J. Brown, q). Bei schwächeren, wie z. B. Weinsäure, dauert die Abscheidung länger, sie ist bei Gegenwart von Eisen nur bei Verwendung von Hydroxylaminhydrochlorid durchführbar.

Kupfer-Mangan. Auch die Trennung des Kupfers von Mangan gelingt nach Ashbrook unter den bei Aluminium gemachten Angaben. Nach Versuchen A. Fischers gemeinschaftlich mit W. Reißmann[1]) gelingt die Trennung gleichfalls bei Gegenwart von größeren Mengen Salpetersäure mit einer Stromstärke von 1 Amp. und bei Zimmertemperatur in 1 Stunde, wobei die Scheibenanode mit 800 Touren pro Minute rotierte (vgl. Tabelle 23, Nr. 2, S. 133).

Das Mangan wird zum Teil zu Uebermangansäure oxydiert, eine kleine Menge scheidet sich als Mangansuperoxyd an der Anode ab.

Ashbrook fand die in Tabelle 88 S. 282 angegebenen Resultate.

Ueber die Trennung aus salzsaurer Lösung siehe bei Trennung Kupfer-Chrom.

Kupfer-Blei. Ashbrook gelang es nicht, Kupfer bei Gegenwart von Blei quantitativ aus salpetersaurer Lösung schnellelektrolytisch abzuscheiden. A. Fischer versuchte gemeinschaftlich mit P. Strom, gleichzeitig Kupfer und Blei unter Anwendung der Platinschale und Scheibenanode auszufällen, was jedoch mißlang, da Blei zu seiner Abscheidung als festhaftendes Bleisuperoxyd eine höhere

[1]) A. Fischer u. W. Reißmann, bisher nicht veröffentlichte Beobachtung.

Tabelle 88.

Analysendaten.

Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	anwes. Mn	Analytiker und Literaturzeichen
1*) (H_2SO_4-Lösung)	0,2890 0,2890	0,2890 0,2891	± 0 + 0,1	0,25 0,25	Ashbrook (b)
2*) (HNO_3-Lösung)	0,2874 0,2874	0,2872 0,2874	— 0,2 ± 0	0,25 0,25	Ashbrook (b)

*) Zu bevorzugen: Nr. 2.

Konzentration an Salpetersäure, Kupfer hingegen bei der erforderlichen hohen Temperatur eine niedere verlangt (vgl. S. 81 und 133). Versuche, den Elektrolyten nach Abscheidung des Bleies durch Alkali zu neutralisieren und dann den Rest des Kupfers abzuscheiden, mißlangen.

Bei kleinen Bleimengen, wie sie in Messing und Weißmetall vorkommen, gelingt es jedoch leicht, Kupfer und Blei gleichzeitig schnellelektrolytisch abzuscheiden, und zwar kann man sich zur Schnellbestimmung jeder der in Tabelle 23 (S. 133) für die Kupferfällung aus salpetersaurer Lösung angegebenen Bedingungen bedienen. Bei Verwendung der Platinschale versieht man die Anode mit Vorteil mit dem in Fig. 23 (S. 92) abgebildeten Glaskreuz, um deren Fläche für die Fällung des Bleisuperoxyds voll auszunutzen.

Sand war es unter Anwendung der Fig. 33, S. 98 beschriebenen Netzelektroden möglich, bei sehr geringer Konzentration an Salpetersäure die gleichzeitige Abscheidung von größeren Mengen Kupfer und Bleisuperoxyd durchzuführen. Allerdings haftete letzteres nur sehr lose. Er benutzte Kupfersulfat und Bleinitrat. Das ausgeschiedene Bleisulfat wurde nicht zuvor gelöst, da dasselbe im Laufe der Elektrolyse von selbst in Lösung geht. Mit 2 Amp. Stromstärke wurde in 5 Minuten sämtliches Bleisulfat von dem nur 1 ccm konz. Salpetersäure in 85 ccm enthaltenden Bad aufgenommen. Die Lösung enthielt nach dieser Zeit noch immer Kupfer, was sehr wichtig ist, da aus dem schwach sauren Elektrolyten andernfalls Blei zu Metall reduziert würde (siehe S. 242). Der Kupferrest wurde nun mit 10 Amp. abgeschieden. Das innere Netz war Anode.

Die Dauer der ganzen Fällung wird von Sand nicht angegeben. Doch dürfte die Abscheidung der letzten Kupfermengen nach S. 133 eine Dauer von 10 Minuten nicht überschreiten.

Sand erhielt die in Tabelle 89 enthaltenen Werte.

Tabelle 89.
Analysendaten.

Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	anwes. Pb	gef. Pb	Diff. mg	Analytiker und Literaturzeichen
1*) (HNO_3-Lösung)	0,2474	0,2476	+0,2	0,1383	0,1386	+0,3	Sand (f)

*) Empfehlenswertes Verfahren.

H. Biltz (h) beschreibt die gleichzeitige Fällung von Kupfer und Blei bei Anwesenheit geringer Bleimengen, wie sie bei der Analyse von Messing und ähnlichen Legierungen, sowie bei Steinen und Schlacken vorliegen. Fällt man hier zunächst das Blei aus stark salpetersaurer Lösung und alsdann das Kupfer nach dem Verdünnen, so erhält man zu niedrige und wechselnde Bleiwerte. Ursache ist hier die Bildung von salpetriger Säure, welche bei der Reduktion der Salpetersäure regelmäßig entsteht und das gebildete Blei(IV)oxyd teilweise oder ganz wieder löst. Durch einen Zusatz von Harnstoff wird dies verhindert. Er fällt das Blei aus salpetersaurer Lösung mit 2,3—2,5 Volt zunächst während 1½ Stunden, setzt dann 1 g Harnstoff in 10 ccm Wasser hinzu und nach einer weiteren halben Stunde mehr als das Flüssigkeitsvolumen an Wasser, um nun Kupfer vollständig auszufällen. Näheres siehe unter Messing, S. 390.

E. Mengler[1]) löst durch Blei verunreinigtes kathodisch niedergeschlagenes Kupfer in verdünnter Salpetersäure und elektrolysiert nach Zusatz von Schwefelsäure mit 0,25 Amp.

A. Kling und A. Lassieur[2]) lösen die Sulfide von Kupfer und Blei in 30 ccm HNO_3 (36° Bé), verdünnen auf 100—120 ccm und elektrolysieren während 20 Minuten mit 4—5 Amp. Die Auswage der Anode gibt die Menge an PbO_2, die der Kathode diejenige an Cu. Die Resultate sollen den theoretischen entsprechen.

Ueber die Trennung Kupfer-Blei aus salzsaurer Lösung (kleine Bleimengen) siehe die Arbeitsweise von E. P. Schoch und D. J. Brown bei der Trennung Kupfer-Zinn und Kupfer, Wismut, Antimon von Zinn, Blei und Cadmium (S. 297 ff.). Nach A. Lassieur[3]) erfolgt die

[1]) Chem. Ztg. **43**, 729 (1913).
[2]) Compt. rend. de l'Acad. de France **173**, 1081 (1921).
[3]) Compt. rend. de l'Acad. de France **179**, 632 (1924).

Trennung aus salpeter-salzsaurer Lösung bei einem Hilfspotential von 240 m V[1]) (siehe auch Trg. Bi-Pb).

Bei größeren Bleimengen bleibt kein anderer Ausweg, als das Blei zuerst in stark saurer Lösung vollständig als Superoxyd abzuscheiden und im Abguß das Kupfer nach Neutralisation der überschüssigen Säure nach S. 133 zu bestimmen. Dieser Gang ist von A. Fischer in Gemeinschaft mit P. Strom befolgt worden und bei den Trennungen des Bleis (S. 367) beschrieben (siehe auch praktische Beispiele S. 390 und 404).

3. *Trennung des Kupfers von Gruppe III.*

Kupfer-Nickel. Die schnelle Trennung des Kupfers von Nickel gelang Ashbrook weder in schwefelsaurer noch in phosphorsaurer Lösung, da Nickel mit dem Kupfer abgeschieden wurde. Nach Versuchen von A. Fischer ist die Trennung des Kupfers von Nickel in schwefelsaurer Lösung unter Kontrolle des Kathodenpotentials ein ebenso einfaches wie sicheres Trennungsverfahren, das sich hervorragend zur Analyse von Neusilber usw. eignet Man befolgt die S. 137 für die Abscheidung des Kupfers allein in Tabelle 24, Nr. 4 angegebenen Bedingungen und fälle aus 100 ccm Lösung mit 6—7 Amp., welche auf 0,3—0,25 Amp. herabgehen.

Auch ohne Beobachtung des Kathodenpotentials läßt sich die Trennung durchführen, wenn man die Bedingungen der Nr. 7 in Tabelle 24 einhält und die Stromstärke nicht über 1 Amp. steigen läßt. Man braucht dann eine entsprechend längere Zeit[2]).

Exner ermittelte die Bedingungen für die Trennung beider Metalle aus salpetersaurer Lösung. Hiernach muß der Elektrolyt einen Zusatz von Ammoniumnitrat erhalten, um die Mitabscheidung von Nickel zu verhindern. Das Ammoniumnitrat wirkt, ohne die H-Ionenkonzentration der Lösung allzusehr zu vermehren, depolarisierend und hält dadurch das Kathodenpotential selbst bei hoher Stromdichte unter der für die Nickelabscheidung erforderlichen Höhe. Die von Exner aufgestellten Versuchsgrößen konnte A. Fischer im Verein mit P. Strom durch Versuche bestätigen, bei denen jedoch kleine Aenderungen vorgenommen wurden. In Tabelle 90 sind die Bedingungen zusammengestellt.

---

[1]) Siehe Fußnote S. 127.

[2]) F. Foerster, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 3029 (1906) und Zeitschr. angew. Chem. **19**, 1890 (1906).

Tabelle 90.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Tou-ren-zahl	angew. Cu in g	anwes. Ni in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmen-spannung	Volt Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
1*)	S_3	600	0,25 als $CuSO_4$	0,25 als $NiSO_4$	125	0,25 ccm HNO_3 (1,4) 3 g NH_4NO_3	4	5	—	heiß angesetzt	15	Exner (a)
2*)	S_1 oder NN_1	1000	0,3 als $CuSO_4$	0,15 als $NiSO_4$	120	0,25 ccm HNO_3 (1,4) 3 g NH_4NO_3	4	4,8 bis 6,0	—	93 bis 70°	23	A. Fischer (e)

b) Analysendaten.

zu Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	anwes. Ni	Analytiker
1*)	0,2457	0,2460	+ 0,3	0,25	Exner
	0,2457	0,2458	+ 0,1	0,25	
2*)	0,2868	0,2865	— 0,3	0,15	Strom
	0,2868	0,2870	+ 0,2	0,15	

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 1 und 2.

Der Kupferniederschlag ist hellrot. Einen sehr geringen Gehalt an Nickel, wie er beim Mißlingen einer Trennung auftritt, kann man dem Metall nur schwer ansehen, da das Nickel über das ganze Kupfer verteilt ist. Ist eine größere Menge Nickel in das Kupfer gelangt, so hat letzteres ein graues Aussehen. Je höher die Tourenzahl der Anode ist, umso unwahrscheinlicher ist bei gegebener Stromstärke eine Reduktion von Nickel selbst, nachdem alles Kupfer abgeschieden ist (vgl. S. 82 und 83).

Bezüglich der Trennung Kupfer-Nickel sei auch hier auf die Arbeiten von A. Thiel[1]) und Schülern hingewiesen. Es wird auf den Nickel lösenden Einfluß von salpetriger Säure und deren Beseitigung durch Kochen oder Zusatz von Harnstoff aufmerksam gemacht. Platinanoden werden, sobald sie nicht mehr von einer schützenden Nickeloxydschicht bedeckt sind, in dem ammoniakalischen Elektrolyt stark angegriffen, was zu Fehlern führt, weshalb an ihre Stelle gerade, passivierte Eisendrähte zu setzen sind (siehe bei Nickel S. 229).

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 201 (1908).

Daß kleine Nitratmengen nicht störend wirken, ist außer in den soeben zitierten Arbeiten auch von W. J. van Heteren und H. van der Waerden[1]) gezeigt worden. Sie lösen für die Analyse von Münznickel das Metall in einem Gemisch der konzentrierten Säuren ($HNO_3 : H_2SO_4 =$ etwa 3 : 5) und elektrolysieren. (Siehe bei Nickelmünzen S. 399.)

Bei ihren umfassenden Trennungsversuchen haben J. H. Buckminster und E. F. Smith (i) ebenfalls die Trennung Kupfer-Nickel bearbeitet. Sie fällen auf eine Kathode in Gestalt eines gewöhnlichen Platintiegels gegenüber einer rotierenden flachen Platinspirale mit $ND_{100} = 0{,}3$ Amp. bei 2,4 Volt 0,15 g Cu in 40 Minuten neben 0,28 g Nickel. Beide Metalle liegen als Nitrate vor, und es enthält der Elektrolyt 1 ccm Salpetersäure (1,4) als Zusatz. Der Kupferniederschlag war glänzend und frei von Nickel. Gegenwart von freier Phosphorsäure stört nicht.

R. Kremann (k) konstatierte, daß die von Exner angegebenen Bedingungen auch für die Fällung auf Fischers Doppelnetz anwendbar sind. Er wäscht jedoch den Kupferniederschlag nicht mit Wasser, sondern mit 0,2 ccm HNO_3 auf 100 ccm H_2O aus, da sonst in dem allmählich säurefrei werdenden Elektrolyt Nickel in merklichen Mengen abgeschieden wird.

Ueber die Trennung aus salzsaurer Lösung siehe bei Trennung Kupfer-Chrom (S. 280).

Kupfer-Kobalt. Während nach Ashbrook in schwefelsaurer und phosphorsaurer Lösung Kobalt mit dem Kupfer abgeschieden wird, gelingt nach diesem Autor die schnelle Trennung aus salpetersaurer Lösung unter den bei der Trennung Kupfer-Aluminium (S. 277) angegebenen Bedingungen. Ashbrook erhielt die in Tabelle 91 (S. 287) angeführten Analysendaten.

Kupfer-Eisen. Die Abscheidung des Kupfers bei Gegenwart größerer Mengen Eisen stößt auf Schwierigkeiten infolge einer sekundären Reaktion zwischen dem ausgeschiedenen Kupfer und dem Eisen(III)ion, die zur Wiederauflösung des Kupfers führen kann, bzw. die Reduktion nur bis zur einer gewissen Grenze fortschreiten läßt. Nach Versuchen von A. Fischer ist es möglich, durch Zusatz von Hydrazinsulfat zur schwach salpetersauren Lösung das Eisen weitgehend zu reduzieren und somit die Nebenreaktion aufzuheben. A. Hollard und L. Bertiaux[2]) reduzieren durch Zusatz einer gesättigten Lösung schwefliger Säure, vermeiden dabei einen Ueber-

[1]) Chem. Weekbl. 6, 157 (1908); Chem. Zentralbl. 1909 I, 1115.
[2]) Analyse des métaux par électrolyse, 3. Aufl. Paris 1919, S. 93.

schuß derselben, welcher eine Fällung von Kupfer(I)sulfid herbeiführen kann. Auch wird As^{V} zu As^{III} reduziert, welch letzteres mit dem Cu ausfällt.

Tabelle 91.

Analysendaten.

Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	anwes. Co	Analytiker und Literaturzeichen
1*) (HNO_3-Lösung)	0.2874 0,2874	0,2875 0,2874	+ 0,1 ± 0	0,25 0,25	Ashbrook (b)

*) Zu empfehlen.

In schwefelsaurer Lösung vollzieht der Strom die Reduktion des Eisen(III)ions, so daß es hier nach Larison[1]) möglich ist, auch ohne Zusatz von Reduktionsmittel die Kupfertrennung zu Ende zu führen. Eine Oxydation des Eisen(II)sulfats zu Eisen(III)sulfat findet an der Platinanode nur in geringem Maße statt. Ueber den Zusatz anodischer Depolarisatoren siehe bei Pyrit (S. 387).

In welchem Umfange anwesendes Eisensulfat die Reduktion des Kupfers in der schwefelsauren Lösung beeinflußt, geht aus dem Vergleich der Zeiten hervor, die notwendig waren, um ein Gramm Kupfersulfat aus verschiedenen Elektrolyten zu reduzieren. Es wurden von Larison verglichen reines Kupfersulfat, Kupfersulfat mit Zusatz von 1 g Eisen(II)sulfat und Kupfersulfat mit Zusatz von 1 g Eisen(III)sulfat. Die Zeiten verhielten sich wie 60 zu 65 zu 90.

Eisen(II)sulfat verzögert also entsprechend seiner geringen Oxydation zu Eisen(III)salz die Fällung nur unbedeutend, Eisen(III)sulfat dagegen beträchtlich, da dasselbe erst in dem Maße reduziert werden muß, als die Kupferabscheidung fortschreiten soll.

Bewegung des Elektrolyten befördert die Reduktion des Eisen(III)-salzes; so waren im Elektrolyt 3 nach 90 Minuten bei Flüssigkeitsbewegung 5—6% des vorhandenen Eisens nicht reduziert, bei ruhendem Elektrolyten jedoch noch 9—10% (siehe hierzu auch die Arbeiten über die Kupferfällung von W. C. Blasdale und W. Cruess)[2]).

Nach Ashbrook läßt sich die Schnellfällung des Kupfers bei Gegenwart von 0,75 g Eisen(II)sulfat in schwefelsaurer, salpetersaurer

[1]) E. L. Larison, Eng. and Min. Journ. 84, 442 (1907); Chem. Ztg. Rep. 31, 515 (1907).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1264 (1910).

und phosphorsaurer Lösung vornehmen. Letztere kommt jedoch außer Betracht, da das Kupfer phosphorhaltig wird. Gemäß den von Fischer mit Strom gemeinsam bei denselben Mengenverhältnissen mit Eisen(III)-sulfat ausgeführten Versuchen werden in salpetersaurer Lösung die letzten Anteile des Kupfers nur sehr langsam reduziert, so daß die erhaltenen Metallgewichte eine geringe Tendenz nach unten haben. Fischer fand es daher ohne Rücksicht auf die Eisenmengen für empfehlenswert, dem Elektrolyten stets 5 Minuten vor Unterbrechung der Elektrolyse 0,5—1 g Hydrazinsulfat zuzugeben.

Die Bedingungen zur Trennung sind in Tabelle 92 enthalten.

Tabelle 92.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Tourenzahl	angew. Cu in g	anwes. Fe in g	Vol.	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_3	600 bis 800	0,3 als $CuSO_4$	0,25 als $FeSO_4$	125	0,1 ccm H_2SO_4 (1,83)	4—5	1 bis 4,8	—	heiß	10	Ashbrook (b)
2*)	S_3	600 bis 800	0,3 als $CuSO_4$	0,25 als $FeSO_4$	125	1 ccm HNO_3 (1,43)	3	4—5	—	heiß	20	Ashbrook (b)
3*)	S_1	1000 bis 1200	0,3 als $CuSO_4$	0,2 als $Fe_2(SO_4)_3$ $(NH_4)_2SO_4$	125	1 ccm HNO_3 (1,4)	3,5 bis 4	6,3 bis 8,5	—	95°	20 bis 25	A. Fischer (e)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	anwes. Fe	Analytiker
1	0,2696	0,2694	— 0,2	0,25	Ashbrook
	0,2696	0,2695	— 0,1	0,25	
2*)	0,2874	0,2875	+ 0,1	0,25	Ashbrook
	0,2874	0,2874	± 0	0,25	
3*)	0,2714	0,2711	— 0,3	0,20	Strom
	0,2714	0,2712	— 0,2	0,20	

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 2 und 3.

Eine Trennung Kupfer-Eisen erfolgt auch, wenn man ersteres nach F. Foerster aus schwefelsaurer Lösung fällt (Tabelle 24, Nr. 7, S. 137).

Die Trennung aus salzsaurem Elektrolyt erfolgt nur bei Gegenwart von Hydroxylaminhydrochlorid (siehe bei Trennung Kupfer-Chrom, S. 280).

Nach Flanigen läßt sich Kupfer von Eisen auch aus der mit Ammoniak versetzten Cyankaliumlösung (siehe S. 141) trennen. Die Kupferniederschläge sind frei von Eisen. Genauere Daten sind jedoch nicht mitgeteilt.

W. D. Treadwell [1]) fällt aus ammoniakalischem Bad, in welchem dreiwertiges Eisen durch Zusatz von Seignettesalz in Lösung gehalten wird. Nachdem ein Teil des Eisens reduziert ist, geht die Kupferfällung glatt vonstatten, doch ist der Niederschlag erst nach Wiederholung der Fällung aus salpetersaurem Elektrolyt eisenfrei (siehe bei Pyrit S. 388).

4. *Trennung des Kupfers von Gruppe II.*

Kupfer-Zink. Die Trennung des Kupfers von Zink ist von großer praktischer Bedeutung für die Analyse von Messing und messingartigen Legierungen. Die Trennung beider Metalle hat bei ihrem grundverschiedenen elektrochemischen Verhalten in saurer Lösung nicht die geringste Schwierigkeit.

Unter Elektrolytbewegung lassen sich weit größere Stromstärken anwenden als ohne solche, ohne daß Zink mit dem Kupfer abgeschieden wird. Merkwürdigerweise beginnt eine eventuelle Zinkabscheidung von einem Punkte des Kupferüberzuges aus, um sich von da kristallisationsartig über das Kupfer auszudehnen. Durch diesen Umstand lassen sich selbst sehr kleine Zinkmengen sofort erkennen (vgl. hingegen Nickel S. 284).

Je stärker die Flüssigkeitsbewegung ist, desto mehr Strom kann aufgewandt werden, ohne daß Zink auftritt. Läßt die Tourenzahl aus irgend einem Grunde nach, so findet namentlich gegen Ende der Kupferabscheidung daraufhin sofort eine Abscheidung von Zink statt. Die Erklärung dieser Erscheinung ist einfach und findet sich S. 82 und 83.

Exner ermittelte die Bedingungen für die Trennung aus salpetersaurer Lösung, während Ashbrook die Trennung aus der schwefelsauren und phosphorsauren Lösung geprüft hat. Die von A. Fischer gemeinschaftlich mit Strom gefundenen Bedingungen unterscheiden sich von den Angaben Exners bezüglich Zusammensetzung des Elektrolyten und der Stromstärke.

---

[1]) Chem.-Ztg. 36, 961 (1912).

Tabelle 93 enthält eine Uebersicht über die Versuchsdaten.

Tabelle 93.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Touren-zahl	angew. Cu in g	angew. Zn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmen-spannung	Volt Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
1	S_3	600 bis 800	0,25 als $CuSO_4$	0,25 als $ZnSO_4$	125	3 g NH_4NO_3 0,25 ccm HNO_3 (1,4)	5,0	9	—	heiß	15	Exner (a)
2*)	S_1	1000 bis 1200	0,3 als $CuSO_4$	0,2 als $ZnSO_4$	120	0,5—1 ccm HNO_3 (1,2)	3,0 bis 2,0	7—9	—	95°	20 bis 23	A. Fischer (e)
3	S_3	600 bis 800	0,3 als $CuSO_4$	0,25 als $ZnSO_4$	125	1 ccm H_2SO_4 (1,83)	3—5	5	—	heiß	10	Ashbrook (b)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	anwes. Zn	Analytiker
1	0,2457 0,2457	0,2458 0,2460	+ 0,1 + 0,3	0,25 0,25	Exner
2*)	0,2868 0,2868	0,2865 0,2869	— 0,3 + 0,1	0,20 0,20	Strom
3	0,2890 0,2890	0,2888 0,2889	— 0,2 — 0,1	0,25 0,25	Ashbrook

*) Empfehlenswertes Verfahren: Nr. 2.

Beim Auswaschen empfiehlt es sich nach R. Kremann (k), dem Waschwasser auf 100 ccm 0,2 ccm HNO_3 zuzusetzen und damit auszuhebern oder aber die Elektroden schnell aus dem Bad zu entfernen, ohne den Strom zu unterbrechen, und abzuspritzen. Er fällt nach Nr. 2 auf das Doppelnetz. W. C. Blasdale und W. Cruess[1]) empfehlen ebenfalls Netzelektroden.

Jn Versuch 3 wurde die Stromstärke nach und nach von 3 auf 5 Amp. erhöht.

Aus schwefelsauer Lösung erfolgt die Trennung bei der Kupferfällung nach Foerster (Tabelle 24, Nr. 7, S. 137).

Auch unter Beobachtung eines konstanten Kathodenpotentials läßt sich das Kupfer in schwefelsaurer Lösung schnell

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1264 (1910).

und sicher von Zink trennen, wobei man einen Kupferniederschlag erzielt, der dem aus salpetersaurer Lösung erhaltenen in keiner Weise nachsteht. Diese Trennung ist unter Befolgung der in Tabelle 24, Nr. 4, S. 137 angegebenen Bedingungen in 10 Minuten beendet und empfiehlt sich wegen ihrer großen Einfachheit und Sicherheit. Auch aus ammoniakalischem schwach bewegtem Elektrolyt kann die Kupferfällung vorgenommen werden (siehe Tabelle 25, S. 140).

Kupfer-Cadmium. Die Trennung des Kupfers von Cadmium gelingt nach Ashbrook ohne besondere Vorsichtsmaßregeln aus der salpetersauren Lösung, deren Vorhandensein die Reduktion des Cadmiums ganz verhindert, wie S. 194 erörtert wurde.

Nach der Spannungsreihe (S. 29) wird die Trennung bei begrenztem Kathodenpotential auch aus schwefelsaurer Lösung gelingen. Es können dazu die zur Kupferbestimmung allein angegebenen Bedingungen (S. 137) benutzt werden.

Nach P. Baumann[1]) läßt sich die Trennung auch an der Quecksilberkathode erreichen.

Die Trennung Kupfer-Cadmium aus salzsaurer Lösung wird bei der Trennung Kupfer, Wismut, Antimon von Blei, Zinn und Cadmium behandelt (S. 297 u. f.).

Ashbrook erhielt in salpetersaurer Lösung unter den für die Trennung des Kupfers von Aluminium angebenen Bedingungen folgende Resultate (Tabelle 94).

Tabelle 94.
Analysendaten.

Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	anwes. Cd	Analytiker und Literaturzeichen
1*) (HNO_3-Lösung)	0,2742	0,2742	± 0	0,25	Ashbrook (b)

*) Empfehlenswertes Verfahren.

5. Trennung des Kupfers von Gruppe I.

Kupfer-Arsen. Kupfer läßt sich sowohl in salpetersaurer wie ammoniakalischer Lösung von fünfwertigem Arsen trennen, wie nicht nur Ashbrook (b), sondern auch B. P. Richardson (l)[2]) und

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 315 (1912).

[2]) Siehe hier auch die ältere Literatur.

A. Sieverts und W. Wippelmann (m) gezeigt haben. Wesentlich ist hierbei, daß die von diesen Autoren angegebenen Fällungsbedingungen eingehalten werden, da im salpetersauren Elektrolyt eine Reduktion zu dreiwertigem Arsen durch den Strom stattfindet.

Die Bedingungen für die schnelle Trennung des Kupfers aus den beiden genannten Elektrolyten sind zuerst von Ashbrook ausgearbeitet worden und in Tabelle 95 enthalten. Es fehlt jedoch die Angabe, in welcher Oxydationsstufe das Arsen vorlag.

Tabelle 95.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cu in g	anwes. As in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1*)	S_3	600 bis 800	0,3 als $CuSO_4$	0.25	125	25 ccm NH_4OH (0,91) 2,5 g NH_4NO_3	5	7	—	heiß	15	Ashbrook (b)
2*)	S_3	600 bis 800	0,3 als $CuSO_4$	0,25	125	1 ccm HNO_3 (1,43)	3	4—5	—	heiß	20	Ashbrook (b)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	anwes. As	Analytiker
1*)	0,2742	0 2741	— 0,1	0,25	Ashbrook
2*)	0,2742	0,2741	— 0,1	0.25	Ashbrook

*) Die Verfahren erscheinen zweckmäßig.

Nach Richardson (l) kann man bis zu 0,27 g Cu von ungefähr 0,1 g As am Winklerschen Netz gegenüber einer rotierenden Spiralanode (Perkin) trennen. Die Fällungsbedingungen sind: 70 ccm Gesamtvolumen, 50° C, Zusatz von 0,6 ccm HNO_3 (1,4), As als AsO_4''', Stromstärke 2 Amp., Dauer 20 Minuten. Die Vorversuche hatten gezeigt, daß die Stromstärke 2 Amp. nicht überschreiten darf, da bei 3 Amp. bereits eine As-Abscheidung stattfindet. Die Spannung bewegt sich zwischen 3,2—4,0 Volt. Das abgeschiedene Metall ist von guter Farbe, doch lassen sich minimale Arsenmengen im Niederschlag nachweisen. In der Lösung selbst scheidet sich kein Arsen ab. Die Tourenzahl ist nicht angegeben.

Die von Sieverts und Wippelmann (m) angegebenen gün-

stigen Bedingungen nähern sich denjenigen von Richardson, jedoch arbeiten sie mit dem Fischerschen Doppelnetz und einem Elektrolyt, welcher wie bei Ashbrook 1 ccm HNO_3 (1,43) auf 125 ccm Volumen enthält. Sie trennen 0,3 g Cu von 0,22 g As bei 530 Touren aus dem heiß angesetzten Elektrolyt mit etwa 3 Amp. bei maximal 2,1—2,3 Volt Klemmenspannung und einem Kathodenpotential von maximal 0,4 Volt gegenüber einer n/10-Kalomelelektrode. Wenn die für die Kupferfällung benötigte Zeit von 15—20 Minuten nicht überschritten wurde, zeigte der Kupferniederschlag ein Uebergewicht von nur etwa 1 mg, und es ließ sich in ihm auch As qualitativ nachweisen.

Weit bessere Resultate erzielten die genannten Verfasser (m) aus ammoniakalischem Elektrolyt, in welchem eine Reduktion zu dreiwertigem Arsen nicht eintritt. Der Elektrolyt enthält zweckmäßig, wie bei Ashbrook, 5 % NH_4OH (0,91) und 2 % NH_4NO_3, Temperatur etwa 90°, Tourenzahl 500—550, Stromstärke 5 Amp. (7,5 Amp./qdm), Dauer 15 Minuten für 0,3 g Cu neben 0,22 g As, Auswaschen unter Stromschluß. Der Fehler beträgt wenige Zehntelmilligramm gegenüber der Einwage. Aus dem kupferfreien Elektrolyt ließ sich die Arsensäure quantitativ als Magnesiumsalz ausfällen. Die Fällungsdauer des Kupfers kann überschritten werden, ohne daß eine Arsenabscheidung in der Lösung oder auf dem Kupfer erfolgt.

Aus weinsaurer Lösung fällen es A. K. Balls und C. C. Donnell[1]) bei gleichfalls rotierender Anode, während F. G. Hawley[2]) die Mitfällung von Arsen bei der Bestimmung des Kupfers in Erzen dadurch umgeht, daß er es mit Ammoniak neben Eisen ausfällt. Das Erz wird zuvor stark oxydierend gelöst, so daß As als Arsenat vorliegt. Während also der Eisenniederschlag die in kleinen Mengen vorhandenen Verunreinigungen enthält, befindet sich das Kupfer im ammoniakalischen Filtrat, aus dem es in bekannter Weise gefällt werden kann.

Aus schwach schwefelsaurem Elektrolyt gelingt die Trennung bei Begrenzung der Klemmenspannung durch Kurzschließen an eine Bleizelle[3]). Die Fällung dauert etwas länger als bei Verwendung zweier Edisonzellen, da die Stromstärke kleiner ist. Im übrigen gelten die Bedingungen der Nr. 8 und 9 (Tabelle 24, S. 137).

Kupfer-Antimon und Zinn. Ashbrook hat die schnelle Trennung des Kupfers von Antimon aus ammoniakalischer Tartratlösung

[1]) Journ. Ind. Eng. Chem. 7, 26 (1915); Chem. Zentralbl. 1915 I, 1019.
[2]) Engin. Min. Journ. 110, 162 (1920); Chem. Zentralbl. 1920 IV, 664.
[3]) W. D. Treadwell, op. cit. S. 169.

ohne Erfolg versucht, doch ist aus seinen Angaben nicht ersichtlich, in welcher Oxydationsstufe sich das Antimon befand.

Ohne Flüssigkeitsbewegung gelingt die Trennung in dieser Lösung nach E. F. Smith und D. L. Wallace[1]) unter Voraussetzung fünfwertigen Antimons bei begrenzter Elektrodenspannung. Hiernach verspricht auch die schnelle Trennung des Kupfers von Antimon bei Begrenzung des Kathodenpotentials Erfolg.

H. J. S. Sand[2]) hat gezeigt, daß dies in der Tat möglich ist, doch verwendet er eine salpeter-weinsaure Lösung. E. Schürmann und H. Arnold (n) haben schon vorher diese Trennungsmöglichkeit benutzt, um Kupfer, Antimon und Zinn in Bronzen, Messing und ähnlichen Legierungen zu bestimmen. Ihr Verfahren, welches somit auf die Trennung Kupfer von Antimon und Zinn eingestellt wurde, hat F. Foerster (p) später bestätigt.

Die Kupferfällung erfolgt aus einer Kupfersalzlösung, welche 10% ihres Kupfergehaltes an Antimon enthält. Letzteres wurde in möglichst wenig Weinsalpetersäure gelöst und dieser Lösung eine weinsäurehaltige salpetersaure Kupfernitratlösung zugegeben[3]) (siehe die Kupferfällung S. 142). Man elektrolysiert mit 1,5 Amp. bei 4 Volt aus 40 ccm Volumen an einer Drahtnetzkathode und einer Platindrahtanode, welche auf ein Reagenzglas aufgewickelt ist. Letzteres wird von fließendem Wasser durchspült, wodurch eine Temperatursteigerung vermieden wird. Spulenstrom des Faryschen Apparates 5 Amp. Die Netzelektrode hat 10 cm Länge und 5 cm Höhe. Man setzt nach 20 Minuten 7 ccm 1%iger HNO_3 zu und erhält bei höchstens 22° C nach 35 Minuten einen hellroten dichten Niederschlag von etwa 0,4 g Kupfer, der sich von da ab durch Antimonabscheidung zu schwärzen beginnt. Die Antimonfällung folgt also unmittelbar der Kupferfällung, so daß eine Trennung nur möglich ist, wenn man entweder die Elektrolyse der Kupferfällung vorzeitig abbricht und das fehlende Kupfer durch Zusatz von Schwefelkali nach Finkener ausfällt und gesondert bestimmt oder aber die Elektrolyse über die Entfärbung der Lösung hinaus fortsetzt, den dunklen Niederschlag in 4 ccm HNO_3 (1,4) und 2 ccm 50%iger Weinsäure löst, die salpetrige Säure austreibt und nach Zusatz von je 3 ccm obiger Säuren wieder wie oben elektrolysiert. Ist die nun vorhandene Antimonmenge klein, was man durch

[1]) E. F. Smith und D. L. Wallace, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 274 (1893); Journ. Anal. and Appl. Chem. 7, 189 (1903); Chem. Zentralbl. **1893** II, 157.

[2]) Vorläufige Mitteilung, Proc. Chem. Soc. 25, 228 (1909).

[3]) Ueber das Auflösen von Bronzen usw. siehe S. 384 ff.

zeitiges Unterbrechen der ersten Elektrolyse in der Hand hat, so kann bei der zweiten die für die Kupferfällung nötige Zeit ruhig überschritten werden. Temperaturerhöhung verzögert und behindert nicht nur die Kupferfällung durch Bildung von salpetriger Säure, sondern begünstigt die Antimonabscheidung durch Verminderung der Reaktionswiderstände. Der Salpetersäuregehalt kann dagegen auch den doppelten Betrag einnehmen.

Benutzt man an Stelle der Fraryschen Apparatur und der Winklerschen Elektroden diejenigen A. Fischers unter motorischer Bewegung des Elektrolyten (800 Touren), so macht man die gleichen Beobachtungen. Aus einem durch äußere Kühlung bei Zimmertemperatur gehaltenen Elektrolyt von 100 ccm Volumen und einem gleichen Gehalt an Salpeter- wie an Weinsäure werden etwa 0,5 g Cu und etwa 0,04 g Sb durch 1,5 Amp. bei 2,8—3,0 Volt kurz hintereinander abgeschieden, und zwar tritt die Schwärzung mit großer Präzision nach 11—12 Minuten ein. Aenderungen der Säurekonzentration, Senkung der Temperatur, Erhöhung der anodischen Stromdichte bessern hieran nichts. Elektrolysiert man aber mit einer Spannung, welche nicht viel über der Zersetzungsspannung liegt, bei etwa 1,9 Volt, so kann man die Elektrolyse mit etwa 0,6 Amp. so leiten, daß man sie bei Eintritt der Entfärbung unterbrechen kann. Es werden so 97 % des anwesenden Kupfers in 50 Minuten gefällt. Der Rest fällt mit Schwefelalkali, wird in Salpeterweinsäure gelöst und ebenfalls durch Elektrolyse bestimmt.

Die Bestimmung des Antimons erfolgt aus dem entkupferten Filtrat nach der Sulfidmethode (S. 176), nachdem das Antimon zunächst durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Fällen mit Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. Die Resultate sind zufriedenstellend[1]).

Nach P. Baumann[2]) läßt sich die Trennung aus der ammoniakalischen Tartratlösung auch an der Quecksilberkathode (S. 99) vornehmen.

Die Trennung des Kupfers von Zinn durch schnelle Reduktion ist von A. Fischer[3]) bearbeitet worden. Da der Potentialunterschied zwischen beiden Metallen für normaldissoziierte Elektrolyte, wie man leicht aus den elektrolytischen Potentialen ersehen kann, wahrscheinlich mindestens 0,5 Volt beträgt, so muß die Trennung nach der Theorie bei einem Kathodenpotential von 0,35 Volt gegen die Quecksilber(I)sulfat-2n-Elektrode beginnen und sich mit 0,85 Volt beendigen

[1]) Nach unveröffentlichten Versuchen von A. Schleicher mit J. Christow.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 315 (1919).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 591 (1909).

lassen, ohne daß Zinn mit abgeschieden wird. Geeignete normal dissoziierte Elektrolyte des Zinns mit anorganischen Säuren sind nicht bekannt, weshalb man zu weinsauren Lösungen greifen muß. Die in diesen eintretende Komplexbildung verschiebt nun die Zersetzungsspannung, so daß man hier unter Beobachtung des Kathodenpotentials arbeiten muß. In salpetersaurer Lösung ist die Komplexbildung des Kupfers gering, so daß man es nach Sand[1]) aus dem salpeterweinsauren Elektrolyt beim Siedepunkt der Lösung und einem Kathodenpotential von 0,45—0,55 Volt quantitativ abscheiden kann. Bei Gegenwart von Chlorionen findet jedoch, wie Sand[2]) zeigte, infolge Bildung komplexer Kupfer(I)verbindungen eine Verzögerung der Kupferabscheidung statt, so daß man das Kathodenpotential bis auf 0,90 Volt steigern muß. Vermeidet man sie, so ist die Fällung bei 0,6 Volt quantitativ.

Demnach läßt sich die Trennung Kupfer-Zinn wie folgt ausführen: Als Elektrolyt diene eine Lösung von 0,3 g Kupfer als Sulfat oder Nitrat und bis zu 0,4 g Zinn als Zinnammonchlorid in 3 ccm Salpetersäure (1,4), 5—7 g Weinsäure und 3—5 g Natriumhydroxyd, verdünnt auf 100—120 ccm Gesamtvolumen. Bei einer Kathodenspannung von 0,55—0,90 Volt, einer Stromstärke von 2,0—0,1 Amp., einer Temperatur von 85—95° und einer Tourenzahl von 800—1000 Umdrehungen pro Minute ist die Abscheidung des Kupfers am Doppelnetz in 20 bis 25 Minuten beendet. Die Lösung ist sehr instabil und neigt bei größerem Kupfergehalt zur Bildung kolloidalen Kupfers. Diese Erscheinung wird durch Verunreinigungen, wie Spuren von Fett oder Oel am Becherglase, begünstigt. Man arbeite daher mit größter Reinlichkeit.

Zur Bestimmung des Zinns konzentriert man die entkupferte Lösung auf etwa 120 ccm, neutralisiert mit Ammoniak, versetzt auf je 100 ccm mit 8—10 ccm frisch aus Ammoniak (0,91) bereitetem Schwefelammonium und reduziert erforderlichenfalls die gebildeten Polysulfide mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Natriumsulfitlösung. Man elektrolysiert zunächst bei 40—50° während 5—10 Minuten mit 3 Amp., hierauf bei 500 Umdrehungen mit 5 Amp. während weiterer 15—20 Minuten (siehe Tabelle 47 Nr. 4, S. 187 nebst den Resultaten und Anmerkungen dazu). Von den von Fischer angegebenen Analysenresultaten sei hier eines wiedergegeben (Tabelle 96).

Die von Schürmann und Arnold (n) empfohlene und von Foerster (p) bestätigte Fällung des Zinns aus alkalischer Oxalat-

[1]) Journ. Chem. Soc. London **91**, 373 (1907); Chem. Zentralbl. 1907 I, 1460.
[2]) Proc. Chem. Soc. 25, 228 (1909).

Tabelle 96.

Kathoden-potential	Cu angew.	Cu gefunden	Differenz	Sn angew.	Sn gef.	Differenz
0,55—0,75	0.3095 g	0,3082 g	— 1,3 mg	0,3328 g	0,3316 g	— 1,2 mg

lösung (siehe S. 184) kann auch zur Trennung Kupfer-Zinn benutzt werden. Sie erfolgt an Winklerschen Elektroden unter magnetischer Rührung (Spulenstrom des Fraryschen Apparates 5 Amp.) aus 40 ccm Volumen eines Elektrolyten, welcher enthält etwa 0,4 g Kupfer als Nitrat, etwa 0,4 g Zinn als Zinn(II)sulfat — Chlorionen sind zu vermeiden — außerdem 5 ccm Salpetersäure (1,4) und 5 ccm 50%ige Weinsäurelösung. Mit 1,5 Amp. wird bei 22° C das Kupfer in einer Stunde sicher quantitativ ausgefällt. Danach kann man auf das verkupferte Netz die Zinnfällung vornehmen, nachdem zuvor dem Elektrolyt 50 ccm 10%ige Oxalsäure zugesetzt wurden, er sodann mit 50%iger Kalilauge neutralisiert, mit 2 ccm davon alkalisch gemacht, das zweiwertige Zinn durch 2 ccm 3%iges Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und der Ueberschuß des Superoxyds durch Kochen zerstört wurde. Die Fällung erfolgt bei 80° C aus 150 ccm Vol. mit 5 Amp. bei 5 Amp. Spulenstrom und ist in 3½ Stunden beendet. Schürmann und Arnold beobachteten gelegentlich eine Zinnabscheidung im Kupfer. Die bei der Kupferreduktion sekundär entstehenden Mengen von Ammonnitrat stören die Zinnfällung nicht. Statt der Fraryschen Apparatur läßt sich auch diejenige A. Fischers benutzen, ebenso dessen Doppelnetz, jedoch ist hier infolge der größeren Oberfläche der anodische Platinverlust größer (siehe auch bei Zinn, S. 184) [1].

Die Trennung *Kupfer-Antimon-Zinn* ist nach dem oben Gesagten, insbesondere für Mengenverhältnisse, wie sie bei Weißmetallen vorliegen, gegeben.

Trennungen in salzsauren Lösungen.

Die Trennung Kupfer-Antimon haben E. P. Schoch und D. J. Brown (q) auch in salzsaurer Lösung versucht. Sie fällen am Doppelnetz etwa 0,4—0,6 g Kupfer aus einem vermutlich auf 150 ccm verdünnten Elektrolyten, welcher die Lösung der genannten Metalle in Salzsäure und so wenig Salpetersäure enthielt, als zum Lösungsprozeß

[1] Die Trennung Kupfer-Zinn für die Fälle der Untersuchung von Metalllegierungen siehe bei Bronze (S. 384 ff.).

gerade notwendig waren. Nach Zusatz von 8—10 g Weinsäure wurde bei 800 Touren und unter Kühlung bei nicht über 25° C mit 2 Amp. bis zu einem Wert des Kathodenpotentials von 0,50 Volt gegen die n-Kalomelelektrode elektrolysiert. Durch Verkleinern der Stromstärke bis fast auf 0 wird dieses Potential, dann aber die nun herrschende Spannung konstant gehalten, bis das Potential 0,65 Volt erreicht. Bei kleineren Potentialen verläuft die Trennung langsamer.

Die von den Autoren angegebenen Werte zeigen größere Uebergewichte neben kleineren Untergewichten, die Niederschläge waren von guter Farbe und der Elektrolyt erwies sich frei von Kupfer. Das Antimon ließ sich jedoch nicht aus ihm abscheiden.

Die Trennung Kupfer-Antimon aus einem salpeter-weinsauren Elektrolyten erfolgt nach Schoch und Brown (q) nach vorheriger gemeinsamer Abscheidung aus einem salzsauren Elektrolyt durch Auflösen des gewogenen metallischen Niederschlags in verdünnter, 10 g Weinsäure haltender Salpetersäure bei 0,30 Volt Kathodenpotential und nicht über 20° C. Die übrigen Fällungsbedingungen (Volumen, Tourenzahl) dürften den obigen entsprechen. Aus der Differenz des nun allein abgeschiedenen Kupfers gegen das zuerst bestimmte Gemisch ergibt sich die Antimonmenge.

A. J. Engelenburg (r) bezeichnet die Trennung nach diesen Verfahren als nicht durchführbar.

Die weiteren Bemühungen der genannten amerikanischen Autoren mögen hier nur kurz erwähnt werden, da sie der Nachprüfung und Kritik Engelenburgs nicht standhielten. Es handelt sich um die gleichzeitige Fällung von Kupfer, Wismut und Antimon aus einem Elektrolyten, welcher zugleich Blei und Zinn enthält. Das Verfahren ist unten näher beschrieben.

Die erhaltenen Metallniederschläge sind aber nicht festhaftend und meist nicht wägbar (Engelenburg). Sie werden zur Trennung *Kupfer* und *Wismut* von *Antimon* in Salzsäure und wenig Salpetersäure gelöst und alsdann unter Bedingungen gefällt, welche denjenigen ihrer ersten gemeinsamen Abscheidung im wesentlichen gleich sind, so daß man nicht versteht, wieso Antimon nun nicht ausfällt. Die Versuche Engelenburgs ergaben keine brauchbaren Resultate. Ihre Fällung und Trennung aus salpeter-weinsaurer Lösung gelang ebenfalls nicht.

Die Trennung *Kupfer-Zinn* läßt sich nach Schoch und Brown (q) gleichfalls in salzsaurer Lösung vornehmen. Entsprechend ihren Fällungs-

bedingungen für Kupfer [1]) begrenzen sie das Kathodenpotential auf 0,40 — 0,50 Volt gegen die Normalkalomelelektrode und die Temperatur auf 75°. Dabei bleiben einige wenige Zehntelprozent Kupfer in Lösung, doch ist das hierbei gefällte Kupfer zinnfrei. Das gleiche gilt für Blei. Die gewogene verkupferte Elektrode wird in den Elektrolyt zurückgegeben und nach Zugabe weiterer 2 g Hydroxylaminhydrochlorid das Zinn wie S. 189 angegeben gefällt.

Die von den Autoren angegebenen Werte der Beleganalysen sind recht schwankend und umfassen Differenzen von — 0,42 bis + 0,30 % Cu und + 0,42 bis — 0,20 % Sn. Die qualitativen Proben sollen dabei befriedigend ausgefallen sein.

Die *Trennung Kupfer, Wismut, Antimon von Zinn, Blei und Cadmium.*

Die Ausführung dieser Trennung lehnen Schoch und Brown (q) an die Fällungsbedingungen für Wismut an (siehe S. 174), begrenzen das Kathodenpotential auf 0,20 Volt, gestatten jedoch eine Steigerung am Schluß der Fällung bis auf 0,35 Volt.

Nach Engelenburg (r) muß die Lösung der Salze mindestens 20 ccm konz. Salzsäure und 4 g Hydroxylaminhydrochlorid enthalten. Man elektrolysiert bei 55—75° C und einem Kathodenpotential von 0,20 Volt, welches man vorübergehend auf 0,35 Volt steigern kann, falls die Fällung nicht sofort einsetzt. Ist die Stromstärke nurmehr gering, so steigert man auf 0,40 Volt.

Bei dieser Fällungsweise wird zunächst Wismut, sodann eine Wismut-Kupferlegierung (unter Sinken des Potentials) und schließlich Antimon gefällt. Die Reihenfolge ist also bei fallendem Elektrodenpotentialwert: Bi, Cu, Sb [2]), doch liegen die beiden ersteren so nahe zusammen, daß eine Trennung hier nicht möglich ist (siehe unten).

Die Fällung der drei Metalle ist quantitativ, die angegebenen Differenzen schwanken maximal ± 0,1 % um den Ausgangswert (Schoch und Brown), doch ist, wie oben bereits erwähnt, die Fällung zumeist nicht wägbar (Engelenburg).

Kupfer-Wismut. Kupfer und Wismut sind unmittelbare Nachbarn in der Spannungsreihe der Metalle und zwar scheint Kupfer das elektropositivere von beiden Metallen zu sein. Das elektrolytische Potential von Wismut ist nur um wenige Hundertstel Volt negativer als dasjenige des Kupfers, eine Trennung von Kupfer und Wismut ist daher auch in salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung

[1]) Siehe S. 138.
[2]) Vgl. S. 29.

nicht ohne weiteres ausführbar. Die Trennungsbedingungen im schwefelsauren Elektrolyt sind von R. Goebel[1]) untersucht worden, welcher fand, daß nur bei niedrigen Kupferkonzentrationen sich aus den Stromdichtepotentialkurven beider Metalle theoretische Schlüsse ziehen lassen. Aus 1n-$CuSO_4$, 3n-H_2SO_4-Lösungen scheidet sich auch bei hohen Stromdichten und bei Potentialen, die weit unedler als die des Wismuts sind, kein Wismut mit dem Kupfer ab. Aehnlich sind die Verhältnisse in kupferreichen salpetersauren Lösungen, wie W. D. Treadwell gemeinsam mit A. Ritter[2]) zeigte. Es lassen sich mehrere Gramm Cu neben 10 mg Bi bis auf 0,2—0,3 g abscheiden und zwar beim Wismutpotential oder einem um einige Hundertstel Volt höher gelegenen.

Man verwendet diese Möglichkeit bei der Analyse von Handelskupfer (siehe S. 395).

Aus siedender Tartratlösung läßt sich die Trennung bei Anwesenheit kleiner Wismutmengen durchführen (vgl. Tabelle 27, Nr. 3, S. 142). Es folgt dies aus nachstehenden Daten.

Kupfer kann aus dieser Lösung zwischen Werten der Quecksilber(I)sulfat-2n-Elektrode von 0,45 und 0,55 Volt quantitativ abgeschieden werden, während Wismut infolge von Komplexbildung aus diesem Elektrolyten erst zwischen 0,6 und 0,7 Volt ausgeschieden wird (siehe S. 172).

Das Potential der Hilfselektrode darf also zur Trennung 0,6 Volt nicht überschreiten.

Die von Sand bei dieser Trennung eingehaltenen Bedingungen sind in Tabelle 97 (S. 301) enthalten. In dieselbe sind außerdem die Resultate einer Trennung sehr geringer Mengen Kupfer und Wismut aufgenommen worden[3]), die aus einem italienischen Pyritabbrand isoliert wurden und deren Trennung nach chemischen Methoden nicht gut gelang.

Bei den von Sand angewandten Wismutmengen war es nötig, das Kupfer doppelt zu fällen. Die unter 1 in Klammern enthaltenen Zahlen geben das Metallgewicht nach der erstmaligen Fällung an. In der von Kupfer befreiten Lösung wird das Wismut bei einem Kathodenpotential von 0,60—0,80 in der Wärme innerhalb 6 Minuten abgeschieden (vgl. S. 172). In Nr. 2 sind unter angewandten Kupfermengen diejenigen zu verstehen, die nach chemischer Trennung des

[1]) Dissertation Dresden 1912.

[2]) Dissertation Zürich 1915.

[3]) A. Fischer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

Wismuts und Kupfers durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd erhalten wurden.

Mit der von A. Lassieur empfohlenen Apparatur und Schaltung [1]) hat dieser auch die Trennung Cu-Bi bearbeitet und die hierzu genau einzuhaltenden Bedingungen bekannt gegeben [2]). Die Fällung erfolgt aus dem ammoniakalischen Elektrolyt, also in Gegenwart von ungelöstem Wismuthydroxyd und von 10 ccm Alkohol. Unter Begrenzung des Hilfspotentials auf 320, später 400 Millivolt, fällt das Kupfer in der Kälte. Das kupferfreie Bad wird mit Salpetersäure angesäuert und aus der siedenden, stark sauren Lösung das Wismut bei 240 Millivolt Hilfspotential gefällt.

Tabelle 97.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cu in g	anwes. Bi in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1*)	NN	800 bis 1000	0,3 als Metall	0,3 als Metall	85	2½ ccm HNO_3 (1,4) 10 g Na-Tartrat	4 bis 0,1 od. 5 bis 0,2	—	0,50 bis 0,60	siedend	8	Sand (f)
2*)	NN_1	1200	0,02 als CuS	0,006 bis 0,008 als Bi_2S_3	90 bis 100	2½ ccm HNO_3 (1,4) 10 g Na-Tartrat	4 bis 0,1	—	0,50 bis 0,60	siedend	8—9	A. Fischer**)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	anwes. Bi	Analytiker
1	0,2941	0,2929 (0,3033)	— 1,2	0,3223	Sand
	0,2941	0,2926 (0,2993)	— 1,5	0,3223	
2	0,0277	0,0293	+ 1,6	0,006	Reinartz
	0,0285	0,0302	+ 1,7	0,008	

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 1 und 2.

**) A. Fischer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

Kupfer-Platin und *Palladium.* Platin und Palladium sind elektropositiver als Kupfer, so daß dieselben in saurer Lösung bei geringerer Kathodenspannung ausfallen, als jenes Metall.

[1]) Compt. rend. de l'Acad. **177**, 1114 (1923), s. S. 127.

[2]) Compt. rend. de l'Acad. **178**, 847 (1924).

Bedingungen für die Trennung in sauren Lösungen sind indes bisher nicht ermittelt worden. In Cyankaliumlösung ist Platin und Palladium ungewöhnlich stark komplex, so daß es z. B. nach Wilm [1] nicht gelingt, Platin aus solchen Lösungen zu reduzieren. Dasselbe wird von A. Fischer [2] und auch von Flanigen bestätigt. Kupfer läßt sich hingegen in der Wärme relativ leicht aus dem Kaliumcyanidkomplex abscheiden, worauf A. Fischer [3] zuerst hingewiesen hat.

Die Kaliumcyanidlösung eignet sich demgemäß zur Trennung des Kupfers vom Platin, erheischt jedoch, worauf bereits unter Kupfer (S. 141) hingewiesen wurde, besondere Vorsichtsmaßregeln infolge der Angreifbarkeit der Platinanoden.

Langness schreibt folgende Bedingungen für die schnelle Trennung des Kupfers vom Platin vor (Tabelle 98).

Tabelle 98.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cu in g	anwes. Pt in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
								Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	S_8	600 bis 800	0,13 als $CuSO_4$	nicht angegeben	125	10—20 ccm NH_4OH konz. 3 g KCN	3 bis 3,5	5	—	heiß	30 bis 35	Langness (d)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Cu	gef. Cu	Diff. mg	anwes. Pt	Analytiker
1	0,1290	0,1295	+ 0,5	nicht angegeben	Langness
	0,1290	0,1290	± 0		

Ohne Gegenwart von Ammoniak wird nach Langness etwas Platin reduziert. Ist Ammoniak zugegen, so nimmt das Kupfer nur bei zu lange fortgesetzter Elektrolyse Platin auf, was auch von Flanigen bestätigt wird (vgl. S. 141).

Die wichtigen Trennungen des Kupfers von Silber und Quecksilber sind entsprechend den S. 276 gemachten Angaben erst bei diesen Metallen besprochen (siehe S. 305 und S. 314).

[1] Wilm, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 1445 (1888).
[2] A. Fischer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 363 (1904).
[3] A. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 134 (1907).

Silber.

Literatur.

(a) D. S. Ashbrook, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1283 (1904); Chem. Zentralblatt 1904 II, 1761.
(b) Julia Langness, Dissertation, Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 459 (1907); Chem. Zentralbl. 1907 II, 93.
(c) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London 91, 373 (1907); Chem. Zentralbl. 1907 I, 1460.
(d) H. W. Gillet, Journ. of physikal. Chem. 12, 26 (1908); Chem. Zentralbl. 1908 I, 2. 1424.
(e) J. H. Buckminster und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1471 (1910).
(f) A. Lassieur, Compt. rend. des séanc. de l'Acad. de France 178, 847 (1924).

1. Trennung des Silbers von den Gruppen V—II.

Zu der Trennung des Silbers von Gruppe V ist dasselbe zu sagen wie zu derjenigen des Kupfers. Während jedoch für die Kupferfällung neben Salpetersäure noch Schwefelsäure angewandt werden kann, kommt für Silber infolge der geringen Löslichkeit des Silbersulfates nur Salpetersäure in Frage.

Die salpetersaure Lösung eignet sich außer zur Trennung des Silbers von Gruppe V noch zu derjenigen von der vierten, dritten und zweiten Gruppe. Dieselbe hat jedoch den Nachteil, selbst bei begrenztem Kathodenpotential nur lose haftende Kristalle von Silber zu liefern, so daß die Methode nur für kleinere Mengen zuverlässig ist. Ohne Begrenzung des Kathodenpotentials sollte diese Lösung überhaupt nicht verwandt werden.

Ashbrook hat die Bedingungen für die Trennung des Silbers aus der salpetersauren Lösung ohne Beachtung der Kathodenspannung ermittelt und dieselben bei Gegenwart von Aluminium, Magnesium, Chrom, Mangan, Blei, Kobalt, Nickel, Eisen, Zink und Cadmium geprüft.

Tabelle 99 enthält eine Übersicht über die Bedingungen für die Trennung von Aluminium. Die erhaltenen Niederschläge waren wenig gut, die Resultate jedoch übereinstimmend. Zur Trennung von den übrigen aufgezählten Metallen sind keine Resultate angegeben.

Die schnelle Trennung des Silbers von den genannten Metallen in der Lösung ihrer Cyankaliumdoppelsalze ist bislang nicht untersucht worden, obwohl dieser Elektrolyt für die langsame Trennung des Silbers sehr bevorzugt wird und hierfür noch 1901 von W. H.

Tabelle 99.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ag in g	anwes. Al in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_3	600 bis 800	0,26 als $AgNO_3$	0,25 als $Al_2(SO_4)_3$	125	1 ccm HNO_3 (1,43)	3	3,5	—	heiß	15	Ashbrook (a)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Ag	gef. Ag	Diff. mg	anwes. Al	Analytiker
1	0,2600	0,2599	— 0,1	0,25	Ashbrook
	0,2600	0,2600	± 0	0,25	

Fulweiler und E. F. Smith[1]) in bezug auf Kupfer, Cadmium, Zink und Nickel durchgeprüft wurde.

Für die Abscheidung des Silbers neben Zink aus cyankalischer Lösung hat J. Langness (b) die Bedingungen ermittelt. Sie fällt 0,12 Ag aus einer 2,5 g KCN enthaltenden Lösung mit 3 Volt und 0,35 Amp. (gegen Ende 0,08) in 20 Minuten. Die übrigen Bedingungen siehe bei der Trennung Silber-Kupfer S. 305.

Weiterhin haben Buckminster und Smith (e) die schnelle Trennung aus salpetersaurem Elektrolyt durchgeführt. Sie fällen auf die Innenwandung eines gewöhnlichen Platintiegels gegenüber einer rotierenden flachen Platinspirale etwa 0,2 g Silber neben etwa 0,13 g Nickel in Gegenwart von 0,3 ccm HNO_3 (1,4) bei 1,1 Volt mit $ND_{100} = 0,1$ Amp. in 45 Minuten unter Zusatz von 5 ccm Alkohol, welch letzterer anodische Abscheidungen verhindert und ein Festhaften des abgeschiedenen Silbers bewirkt. Die Metalle liegen als Nitrate vor, sonstige Angaben über Volumen, Umdrehungszahl und Temperatur werden nicht gemacht.

Für die schnelle Trennung des Silbers von *Uran*, *Molybdän* und *Wolfram* sind die Bedingungen noch nicht festgelegt; bei bisheriger Arbeitsweise gelingt die Trennung von Uran aus salpetersaurer, die von Molybdän und Wolfram aus Kaliumcyanidlösung.

[1]) W. H. Fulweiler und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 582 (1901); Chem. Zentralbl. **1901** II, 870.

Die schnelle Trennung des Silbers von *Blei* ist außer von Ashbrook noch von Sand untersucht worden. Da jedoch hierbei zuerst Blei(IV)oxyd abgeschieden wird, so ist die Arbeitsweise unter Blei (S. 367) beschrieben.

Eine Methode zur langsamen Abscheidung des Silbers bei Gegenwart von großen Mengen Blei in salpetersaurer Lösung ist von Arth und Nicolas[1]) angegeben worden. Dieselbe wäre als Grundlage für die schnelle Trennung zu benutzen.

2. Trennung des Silbers von Gruppe I.

Silber-Arsen, *Zinn* und *Antimon*. Während für die elektrolytische Trennung des Silbers von Zinn bis jetzt Vorschläge fehlen, sind solche für Arsen und Antimon von Freudenberg[2]) gemacht worden. Sie setzen die Anwesenheit dieser Metalle in ihrer höchsten Wertigkeit voraus und erstrecken sich auf eine ammoniakalische, salpetersaure und Cyankaliumlösung.

Da die Ammoniaklösung nach Sand unter Kontrolle des Kathodenpotentials gute Silberniederschläge liefert, dürfte dieselbe für die schnelle Trennung des Silbers von Antimon und Arsen Bedeutung haben.

Salpetersäure und Cyankalium kommen nach den Erfahrungen bezüglich des erhaltenen Silbers bzw. der Resultate (siehe S. 145 und S. 149) weniger in Betracht. Die schnelle Trennung des Silbers von *Selen* und *Tellur* wird sich nach den Versuchen von E. F. Smith[3]) über deren langsame Trennung ohne Schwierigkeit aus der salpetersauren und Cyankaliumlösung ermöglichen lassen.

Silber-Kupfer. Silber läßt sich von Kupfer aus saurer, ammoniakalischer und Cyankaliumlösung trennen.

a) Cyankaliumlösung. Die Anwendung dieser Lösung beruht darauf, daß Kupfer aus dem Kaliumkupfer(I)cyanid in Gegenwart von überschüssigem Kaliumcyanid erst oberhalb 2,5 Volt Elektrodenspannung ausgeschieden wird.

Während Heidenreich[4]) diese Trennung nach Freudenbergs prinzipiellen Angaben im Aachener Institute ausgearbeitet hat, sind

[1]) Arth und Nicolas, Bull. Soc. Chim. Paris (3) **29**, 633 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 527.

[2]) Freudenberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 97 (1893).

[3]) E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 892 (1903); Chem. Zentralblatt **1903** II, 1210.

[4]) M. Heidenreich, Ber. deutsch. chem. Ges. **29**, 1585 (1896).

die Bedingungen für die schnelle Trennung von Langness ermittelt worden. Tabelle 100 enthält dieselben:

Tabelle 100.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ag in g	anwes. Cu in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1*)	S_3	600	0,12 als $AgNO_3$	nicht angegeben	125	2 g KCN	0,4 bis 0,1	2,5	—	warm	15 bis 20	Langness (b)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Ag	gef. Ag	Diff. mg	anwes. Cu	Analytiker
1*)	0,1183	0,1184	+ 0,1	nicht angegeben	Langness
	0,1183	0,1183	± 0		

*) Empfehlenswertes Verfahren.

Die Menge des anwesenden Kupfers wird von Langness nicht angegeben. Die Methode gibt im allgemeinen für Silber gute Werte, für Kupfer dagegen weniger (siehe Kupfer S. 141).

b) Ammoniakalische Lösung. Die schnelle Trennung des Silbers von Kupfer läßt sich nach Sand gleichfalls aus der ammoniakalischen Ammoniumnitratlösung vornehmen, sofern man die Potentialdifferenz der Quecksilber(I)sulfat-2n-Elektrode gegen die Kathode unter 0,5 Volt hält. Eine zu starke Elektrolytbewegung ist zu vermeiden, da die vom Strom geleistete Arbeit in diesem Falle nur darin bestehen würde, das Kupfer(II)ion zu Kupfer(I)ion zu reduzieren und an der Anode von neuem aus letzterem zu bilden, wodurch eine quantitative Abscheidung des Silbers unmöglich wäre. Das Ende der Reduktion wird in einer Probe durch Salzsäure ermittelt, da der Strom infolge besprochener Reaktion nicht auf Null zurückgeht (vgl. S. 115). Die übrigen Bedingungen finden sich in Tabelle 101.

In der von Silber befreiten warmen Lösung läßt sich bei 5,4 Volt und 4 Amp. das Kupfer quantitativ abscheiden. Sand erhielt die oben angegebenen Werte (Tabelle 101, S. 307).

J. H. Buckminster und E. F. Smith (e) erwähnen, daß die Fällung des Silbers auch in Gegenwart von Kaliumchromat möglich ist, während Kupfer nicht niedergeschlagen wird.

Tabelle 101.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ag in g	anwes. Cu in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1*)	NN	500 bis 600	0,2 als Metall	0,4 als Metall	85	10 ccm HNO_3 (1,4) 15 ccm NH_4OH konz.	3 bis 1,3 oder 5 bis 1,5	0,38 bis 0,50 oder 0,45 bis 0,50	2 oder 3,5	siedend siedend	10 9	Sand (c)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Ag	gef. Ag	Diff mg	anwes. Cu	gef. Cu	Diff. mg	Analytiker
1*)	0,2170	0,2163	— 0,7	0,3682	0,3680	— 0,2	Sand
	0,2170	0,2165	— 0,5	0,3682	—	—	

*) Die Methode erscheint brauchbar.

H. W. Gillet (d) fällt Silber in Gegenwart von Kupfer aus ammoniakalischer Tartratlösung bei schnell rotierender Elektrode. Elektrolyt: etwa 0,1 g Ag, etwa 0,1 g Cu als Nitrate, 7 g Weinsäure und 25 ccm NH_4OH (0,9), Volumen 120 ccm, Temperatur 70°, Stromstärke 0,45 Amp./qdm und Spannung: 1,35—1,60 Volt. Die Zersetzungsspannung liegt bei 60° für Silber bei 0,65 Volt, für Kupfer bei 1,35 Volt und 65°, bei 20° sind die Werte 0,95 bzw. 1,8 Volt. Eine Kupferabscheidung konnte aus dem zurückbleibenden Bade nicht erfolgen.

c) Essigsaure Lösung. Aus heißer, essigsaurer Lösung gelingt die Trennung des Silbers von Kupfer in etwa 9 Minuten, wenn man das Kathodenpotential, bezogen auf die Quecksilber(I)sulfat-2n-Elektrode, unter 0,3 Volt hält oder aber die Elektrodenspannung 1,25 Volt nicht überschreiten läßt. Die Gegenwart von überschüssigen Sulfaten oder Nitraten ist ohne schädlichen Einfluß.

Die von Sand ausgeführten Versuche sind in Tabelle 102, S. 308 zusammengestellt.

Das Kupfer wird aus der von Silber befreiten, 110 ccm betragenden heißen, essigsauren Lösung bei 2,6—3 Volt und 6—3 bzw. 4 Amp. in 4—5 Minuten niedergeschlagen. Man kann jedoch

Tabelle 102.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ag in g	anwes. Cu in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1*)	NN	600	0,25—0,5 als $AgNO_3$	0,15—0,6 als $Cu(NO_3)_2$	85	5 ccm HNO_3 (1,4) 25 g NH_4-Acetat	2,5 bis 0,4 od. 2,8 bis 0,5	1,0 bis 1,25	—	siedend	9 bzw. 10	Sand (c)
2*)	NN	600	0,25—0,5 als $AgNO_3$	0,15—0,6 als $Cu(NO_3)_2$	85	4 ccm konz. H_2SO_4 25 g Na-Acetat	2,8 bis 0,8	1,0 bis 1,2	—	siedend	7	Sand (c)
3*)	NN	600	0,25 als $AgNO_3$	0,6 als $Cu(NO_3)_2$	85	4 ccm HNO_3 (1,4) 25 g Na-Acetat	2,7 bis 0,4	—	0,30	siedend	—	Sand (c)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Ag	gef. Ag	Diff. mg	anwes. Cu	gef. Cu	Diff. mg	Analytiker
1*)	0,5389	0,5394	+ 0,5	0,1550	—	—	Sand
	0,5389	0,5386	— 0,3	0,0990	0,0994	+ 0,4	
2*)	0,5389	0,5389	± 0	0,2474	0,2483	+ 0,9	
3*)	0,2695	0,2705	+ 1,0	0,5882	0,5908	+ 2,6	

*) Die Trennungsmethode erscheint brauchbar.

auch den Elektrolyten zuvor mit konzentrierter Salpetersäure (6—7 ccm) versetzen und das Kupfer aus der lauwarmen Lösung bei 3,5 Volt mit einer Stromstärke von 10 Amp. reduzieren (vgl. S. 133).

d) Salpetersaure Lösung. Die Menge freier konzentrierter Salpetersäure beträgt etwas weniger als 1 ccm auf 85 ccm und das Potential der Hilfselektrode 0,15 Volt, während die Lösung zum Sieden erhitzt wird. Weitere Angaben werden von Sand zu diesem Elektrolyten nicht gemacht (vgl. Tabelle 28, S. 145).

Mit seiner S. 127 erwähnten Apparatur und Schaltungsweise erhält A. Lassieur (f) einen festhaftenden Silberniederschlag bei Zusatz von $^1/_{10}$ des Silbergewichts an Quecksilber. Zur Lösung der salpetersauren Salze von Kupfer und Silber werden 1,3 ccm HNO_3 (36° Bé) zugesetzt, das Volumen beträgt 85 ccm, die Temperatur liegt nahe dem Siedepunkt. Zur Fällung jedes der beiden Metalle

werden 2 Amp. während 20 Minuten aufgewandt. Zur Silberabscheidung wird ein Potential von 1,2 Volt eingehalten. Die Silberkathode kann bei 100° getrocknet werden, da Quecksilber nicht verflüchtigt wird. Weitere zahlenmäßige Angaben werden nicht gemacht.

e) Schwefelsaure Lösung. Aus schwefelsaurer Lösung kann die Trennung ebenfalls vorgenommen werden, wie insbesondere F. Fischer und E. Stecher[1]) zeigten (siehe S. 24). Sie fällen 0,1—0,2 g Ag neben etwa 0,1 g Cu bei etwa 90° in 15—22 Minuten und sorgen dafür, daß insbesondere zu Beginn der Elektrolyse die Bewegung möglichst lebhaft ist. Durch Verwendung einer Netzanode wird der Widerstand des Elektrolyten verringert. Die Kupferfällung erfolgt aus dem durch das Auswaschen des Silbers auf 250 ccm vergrößerten Volumen mit 2 Amp. bei 80—90° in 15—20 Minuten.

Das Verfahren eignet sich auch für die Schnelltrennung des Silbers von Blei, Arsen, Antimon, Zink, Nickel und Kobalt.

Silber-Wismut. Wismut steht dem Kupfer in seinem elektrochemischen Verhalten so nahe, daß die für die Trennung des Silbers von Kupfer gemachten Angaben auch für die Trennung des Silbers von Wismut anwendbar sind.

Infolge des chemischen Verhaltens des Wismuts ist hier weder die ammoniakalische noch die Cyankaliumlösung verwendbar. Dagegen gelingt die Trennung beider Metalle sowohl aus essigsaurer wie salpetersaurer Lösung. Bezüglich der näheren Bedingungen muß auf die Trennung des Silbers von Kupfer verwiesen werden (siehe S. 305 u. f.).

Nach den Versuchen von W. N. Chapin beschreiben Buckminster und Smith (e) die Trennung wie folgt: Tiegelanode und -kathode, erstere mit einer Rotation von 250 Touren pro Minute und in einem Abstand von 3 mm von letzterer, beide Metalle in Mengen von 0,1—0,2 g, vermutlich als Nitrate, dazu 3 ccm HNO_3 (1,4) in einem Gesamtvolumen von 75 ccm, Temperatur 60°, Spannung 3 Volt, Stromstärke ND_{100} = 0,15—0,20 Amp. Hält man die Spannung konstant und läßt die Stromstärke bis auf 0,002 Amp. sinken, so ist die Trennung nach 25 Minuten quantitativ. Die Fällung des Wismuts wird nicht beschrieben. Andere Fällungsweisen des Silbers der beiden amerikanischen Autoren, welche ebenfalls angeführt sind, seien hier nur erwähnt, da sie Zusätze von Chrom- und Eisenalaun erfordern.

Die Trennung Silber-Wismut läßt sich nach P. Baumann[2]) auch an der Quecksilberkathode ausführen, ist aber nicht vorteilhaft.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 809 (1912); siehe auch S. 88.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 315 (1912).

A. Lassieur (f) trennt Silber von Wismut nach den Angaben der Trennung von Kupfer (siehe S. 301), begrenzt aber das Kathodenpotential auf 240 Millivolt.

Silber-Quecksilber. Die elektrolytischen Potentiale von Silber und Quecksilber unterscheiden sich zu wenig, um eine Trennung beider Metalle auf Grund verschiedener Zersetzungsspannung zuzulassen.

Es bleibt nur die Möglichkeit, beide Metalle nach Tabelle 28 (S. 145) gemeinsam abzuscheiden und dann entweder das Quecksilber durch Erhitzen zu entfernen oder aber die Legierung zu lösen und beide Metalle rein chemisch zu trennen.

Sand bevorzugt den letzteren Weg, da Quecksilber erst nahe bei dem Schmelzpunkt des Silbers vollständig aus Silberamalgam auszutreiben sei, und verfährt wie folgt:

Die auf eine Quecksilberunterlage niedergeschlagene Legierung wird in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird bis zur schwach sauren Reaktion durch Natriumhydroxyd neutralisiert und mit Cyankalium bis zur Bildung der Doppelsalze versetzt. Beim Ansäuern mit Salpetersäure fällt nur Cyansilber aus. Dieses wird nach dem Filtrieren in 3,5 g Cyankalium und Wasser gelöst und das Silber bei 80° mit 3 Amp. abgeschieden (siehe Tabelle 31, Nr. 5, S. 149). Anwesendes Wismut, Kupfer, Blei, Cadmium und Zink gehen nicht in das Silberamalgam über, wenn man das Kathodenpotential bezogen auf die Quecksilber(I)sulfat-2n-Elektrode unter 0,15 Volt hält.

Silber-Gold, Palladium und *Platin.* Für die Trennung des Silbers von Gold und Palladium bestehen noch keine brauchbaren elektrolytischen Methoden, geschweige denn Schnellmethoden. Auch Buckminster und Smith (e) haben die Trennung vergebens versucht.

Dagegen ist Silber von Platin mit Erfolg aus Kaliumcyanidlösung getrennt worden, die sich nach Analogie des Kupfers auch zur Schnelltrennung dieser Metalle eignen dürfte. Dabei können mit größter Aussicht auf Erfolg die für die Trennung des Silbers von Kupfer angegebenen Bedingungen (siehe S. 305) eingehalten werden. Versuche liegen indes noch nicht vor.

Quecksilber.

Literatur.

(a) D. S. Ashbrook, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1283 (1904); Chem. Zentralblatt **1904** II, 1761.

(b) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London **91**, 373 (1907); Chem. Zentralblatt **1907** I, 1460.

(c) H. Alders und A. Stähler, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 2685 (1909).
(d) P. Baumann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 315 (1912).
(e) W. Böttger, Zeitschr. f. angew. Chem. **34**, 120 (1921).

Die Trennung des Quecksilbers von den Metallen begegnet besonderen Schwierigkeiten. Aus den verschiedenen Trennungsmethoden des Silbers und Kupfers geht hervor, daß an diesen die Metalle von elektronegativerem Charakter als Wasserstoff selbst bei sehr hohen Stromdichten unter Elektrolytbewegung nicht reduziert werden, da sich die Wasserstoffentladung nach Abscheidung des zu trennenden Metalls als der mit dem geringsten Energieaufwand verbundene Vorgang einstellt.

Dies ist an Quecksilberkathoden nicht mehr allen Metallen gegenüber der Fall, da die Wasserstoffentwicklung an dem Quecksilber einen Widerstand von rund 0,57 Volt nach Tabelle 6, S. 41, erfährt. Nun hat das elektrolytische Potential des Cadmiums einen kleineren, das des Zinks einen größeren Wert. Demzufolge werden sich nach der elektrolytischen Spannungsreihe (siehe S. 29) ohne Kontrolle des Kathodenpotentials aus schwefelsaurer Lösung alle Metalle außer dem Zink, Magnesium, Aluminium und Mangan, sowie den Alkali- und Erdalkalimetallen bei höheren Stromstärken auf Quecksilber abscheiden lassen.

In der Tat hatte Ashbrook bei dieser Arbeitsweise keinen Erfolg im Falle der Trennung des Quecksilbers von Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Cadmium. Die Trennung von Mangan gelang ihm auch nicht. Doch mag der Grund hierfür in der Mangansuperoxydbildung zu suchen sein.

Die Mißerfolge Ashbrooks schließen jedoch keineswegs aus, daß die betreffenden Trennungen schnellelektrolytisch durchführbar sind. So gelang es Sand unter Kontrolle des Kathodenpotentials, Quecksilber von Cadmium und Zink zu trennen.

Aber selbst Zink, Magnesium, Mangan und die noch elektronegativeren Alkali- und Erdalkalimetalle werden bei genügend hoher Stromdichte auf dem Quecksilber als Amalgame abscheidbar sein. Es erklärt sich dies dadurch, daß Metallegierungen häufig einen kleineren Lösungsdruck besitzen als die reinen Metalle. Zink und Cadmium haben an Quecksilber ein um 0,15 Volt geringeres Potential als an Kupfer, Silber und Gold. Demnach wird man auch bei der Trennung des Quecksilbers von diesen Elementen keine beliebig hohen Stromstärken anwenden dürfen.

Die Amalgambildung erschwert jedoch in besonders hohem Grade

die Trennungen des Quecksilbers von den wasserstoffedleren Metallen, so daß diese wenigstens in saurer Lösung überhaupt nur unter Beobachtung des Kathodenpotentials oder bei Begrenzung der Badspannung durchführbar sind (vgl. Trennung Quecksilber-Kupfer S. 314).

Für eine Anzahl Trennungen des Quecksilbers hat die Kaliumcyanidlösung besondere Vorliebe gefunden, beispielsweise für die Trennung von Nickel, Kobalt, Kupfer und Zink. Aus den S. 158 erörterten Gründen bietet jedoch dieser Elektrolyt, insbesondere bei höherer Stromstärke, keine Gewähr für ein genaues Resultat[1]).

1. Trennung des Quecksilbers von Gruppe V.

Ashbrook hat die schnelle Trennung des Quecksilbers vom *Aluminium* und *Magnesium* in schwefelsaurer und salpetersaurer Lösung mit Erfolg versucht, jedoch ohne Genaueres darüber anzugeben.

2. Trennung des Quecksilbers von Gruppe IV.

Die elektrolytische Trennung des Quecksilbers von *Wolfram*, *Uran*, *Vanadin*, *Niob* und *Tantal* ist bislang noch nicht erprobt. Für die Trennung von *Molybdän* wird die Kaliumcyanidlösung vorgeschlagen.

Die schnelle elektrolytische Trennung des Quecksilbers von *Chrom* und *Mangan* wurde von Ashbrook, wie bereits erwähnt ohne Erfolg, in schwefelsaurer wie salpetersaurer Lösung versucht.

Quecksilber-Blei. Die Trennung des Quecksilbers von Blei ist auf dreierlei Weise denkbar. Entweder fällt man nur das Quecksilber oder aber das Blei als Superoxyd und schließlich beide gleichzeitig.

Die Bedingungen für die gleichzeitige elektrolytische Abscheidung von Quecksilber und Blei(IV)oxyd sind von Heidenreich[2]) im Aachener Laboratorium ermittelt worden. Der Elektrolyt muß hiernach auf 120 ccm mindestens 20—30 ccm Salpetersäure (1,3—1,4) enthalten, da das Superoxyd sonst nicht festhaftet. Die Stromdichte kann 0,2—0,5 Amp. betragen. Als Elektroden dienten die Platin-

[1]) Vgl. E. Bindschedler, Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 329 (1902); C. R. Spare und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 579 (1901); Chem. Zentralblatt **1901** II, 795; E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 892 (1903); Chem. Zentralbl. **1903** II, 1210.

[2]) M. Heidenreich, Ber. d. chem. Ges. **29**, 1586 (1896).

schale und -scheibe, letztere als Anode. Diese kann jedoch nur wenig Blei(IV)oxyd aufnehmen. Die Arbeitsgrößen für die Schnellfällung sind noch nicht ermittelt.

Sand fällt hingegen aus schwach salpetersaurer Lösung nur das Quecksilber unter den für die Trennung des Silbers von Kupfer (S. 308) angegebenen Bedingungen. Die Potentialdifferenz der Hilfselektrode gegen die Kathode wird auf 0,15 Volt eingestellt. Blei(IV)-oxyd entsteht nur in kleiner Menge.

3. Trennung des Quecksilbers von Gruppe III.

Die mit schwefelsaurem und salpetersaurem Elektrolyten vorgenommenen Versuche Ashbrooks zur schnellen Trennung des Quecksilbers von *Eisen, Nickel* und *Kobalt* waren ohne Erfolg. Wie einleitend erwähnt, dürften diese Trennungen jedoch bei Beachtung des Kathodenpotentials ohne Schwierigkeit vor sich gehen.

Wie bereits ausgesprochen, ist die Kaliumcyanidlösung für diese Trennungen gleichfalls angewandt worden, jedoch nicht zu empfehlen.

J. H. Buckminster und E. F. Smith beschreiben eine Trennung aus salpetersaurem Elektrolyt mit den S. 304 beschriebenen Elektroden. Von einer Anzahl Fällungen geben sie folgende an: 0,2477 g Hg als Nitrat und 0,1386 g Ni als Sulfat neben 3 ccm HNO_3 (1,4) werden mit $ND_{100} = 0,3$ Amp. und 1 Volt während 30 Minuten elektrolysiert. Gefunden wurden 0,2475 g Hg nickelfrei. Die Gegenwart von Phosphorsäure stört nicht.

4. Trennung des Quecksilbers von Gruppe II.

Während die schnelle Trennung des Quecksilbers von *Cadmium* und *Zink* Ashbrook nicht geglückt ist, hat Sand, wie angedeutet, dieselbe mit Erfolg unter Einhaltung der für die Trennung des Silbers von Kupfer angegebenen Bedingungen in salpetersaurer Lösung (siehe S. 308) durchgeführt.

5. Trennung des Quecksilbers von Gruppe I.

Quecksilber-Arsen, Antimon und *Zinn.* Die schnelle Trennung des Quecksilbers von *Arsen* haben Alders und Stähler (c) in der Platinschale durchgeführt. Zu 100 ccm einer Lösung von $HgCl_2$ und Arseniat wird 1 ccm HNO_3 (1,4) gegeben und mit $ND_{100} = 5$ Amp.

und 5½—5 Volt elektrolysiert. Nach 15 Minuten wird mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert und weitere 5 Minuten elektrolysiert. Im verbleibenden Elektrolyt kann As als $MgNH_4AsO_4$ gefällt werden. Die Trennung von *Antimon* und *Zinn* ist bislang von keiner Seite bearbeitet worden. Folgende Elektrolyte, die bisher zu dieser Trennung überhaupt herangezogen wurden, werden sich voraussichtlich für eine Schnellmethode eignen und verdienen deshalb eine Durchprüfung: Die ammoniakalische Tartratlösung des Quecksilbers für die Gegenwart von Antimon und Zinn und die Sulfosalzlösung des Quecksilbers für diejenige von Arsen und Zinn, vielleicht auch von Antimon.

Eine Begrenzung des Kathodenpotentials wäre jedoch Grundbedingung für ein Gelingen dieser Trennungen.

Quecksilber-Kupfer und *Wismut*. Quecksilber läßt sich von Kupfer nach Sand unter folgenden Bedingungen aus salpetersaurer Lösung trennen (Tabelle 103):

Tabelle 103.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Touren-zahl	angew. Hg in g	anwes. Cu in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmen-spannung	Volt Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor u. Literatu zeichen
1	NN	600 bis 800	0,6 als $Hg(NO_3)_2$	0,25 als $Cu(NO_3)_2$	85	0,75 ccm HNO_3 (1,4)	10 bis 0,2	—	0,1 bis 0,15	siedend	6	Sand (b

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Hg	gef. Hg	Diff. mg	anwes. Cu	gef. Cu	Diff. mg	Analytiker
1	0,5830	0,5850	+ 2,0	0,2465	0,2467	+ 0,2	Sand
	0,5830	0,5846	+ 1,6	0,2465	0,2469	+ 0,4	

Das Kupfer wird nach Abscheidung des Quecksilbers aus der warmen Lösung mit einer Stromstärke von 9 Amp. in 5 Minuten abgeschieden.

Auf die nämliche Weise läßt sich Quecksilber von Wismut trennen, wie Sand an einem Beispiel gezeigt hat, wo es galt, Silber und Quecksilber frei von Kupfer, Wismut, Blei, Cadmium und Zink abzuscheiden.

Da Silber und Quecksilber unter ähnlichen Bedingungen abscheidbar sind, so läßt sich eine Trennung *Quecksilber-Wismut* derjenigen von Silber und Wismut anlehnen. W. N. Chapin hat nach Angaben von J. H. Buckminster und E. F. Smith jene Trennung mit der Elektrodenanordnung dieser Autoren (siehe S. 309) ausgeführt. Die Fällungsbedingungen sind: Elektrolytvolumen 75 ccm + 10 Tropfen HNO_3 (1,4), Temperatur 50°, Tiegelanode rotierend mit 250 Umdrehungen pro Minute, Stromstärke fallend auf 0,002 Amp. Es wurden 0,1206 g Hg von 0,1 und von 0,2 g Bi getrennt. Es sei hier auch auf die Trennungsmöglichkeit mit Hilfe der Quecksilberkathode verwiesen (d).

Die *Schnelltrennung Quecksilber-Kupfer* bei Abwesenheit wie auch bei Anwesenheit von Chloriden ist weiterhin von W. Böttger (e) bearbeitet worden.

Sind Chloride abwesend, liegt also eine Lösung der salpetersauren Salze vor, so fällt man auf eine Netzelektrode bei 600 Touren des Rührers aus einem Bade, welches bei 80 ccm Volumen 1—3 ccm HNO_3 (1,4) und 3 ccm Alkohol enthält mit einer Spannung von 1,4 Volt. Die Fällung dauert, vermutlich für die gebräuchlichen Mengen, 20—30 Minuten. Besondere Versuche hatten gezeigt, daß bei 1,4 Volt wohl die Abscheidungsspannung des Quecksilbers, nicht aber die des Kupfers überschritten ist.

Ist dagegen das Quecksilber als Chlorid zugegen, so genügt diese Begrenzung der Spannung nicht, sie muß zur vollständigen Abscheidung überschritten werden, wobei dann auch Kupfer mit ausfällt. Böttger macht aus dieser Not eine Tugend, fällt beide Metalle bei anfänglich 2,2 Volt aus dem nun mit 4 ccm HNO_3 (1,4) versetzten Elektrolyten und löst das Gemisch in verdünnter Salpetersäure (1 Teil HNO_3 [1,2] und 1 Teil Wasser), um nun aus der chloridfreien Lösung, wie oben beschrieben, die eigentliche Trennung vorzunehmen. Nachdem — bei der ersten Abscheidung — die Stromstärke bei 2,2 Volt von 3 Amp. in 3—5 Minuten auf 1,5 gefallen ist — vorwiegend Quecksilberabscheidung — steigert man die Spannung auf 2,4 Volt, wodurch nun in der Hauptsache Kupfer durch einen in 10—15 Minuten von 2,6 auf 0,08 Amp. sinkenden Strom abgeschieden wird. Die Fällung muß auf das versilberte Netz erfolgen, da sonst beim Ablösen Platinverluste entstehen. Der Niederschlag wird nicht durch Wärme getrocknet, da sich Quecksilber verflüchtigen könnte.

Beim Lösen in der Salpetersäure genannter Verdünnung wird Silber mit abgelöst, welches aber bei der nun folgenden Quecksilber-

fällung wieder mit abgeschieden wird. Da seine Menge leicht ermittelt werden kann, so läßt sich auch die des Quecksilbers bestimmen.

Dieser gleichzeitigen Silberabscheidung wegen erhalten die Bäder auch den Zusatz an Alkohol, welcher eine anodische Abscheidung verhindert. Die Versilberung braucht im Falle, wo nur Quecksilber abgeschieden wird, nicht zu erfolgen.

Auch die *direkte Schnelltrennung Quecksilber-Kupfer* in chloridhaltiger Lösung hat Böttger erneut bearbeitet. In Anlehnung an das Verfahren von E. Goecke [1]) werden zu einer Mischung von Quecksilber(II)chlorid und Kupfersulfat im Verhältnis der Metallgewichte 1:3, 1:1 und 4:1 auf 0,5 g Metall 2—5 ccm konz. Ammoniak und 5 g KCN auf 100 ccm Lösung zugesetzt. Man elektrolysiert bei 2,9 Volt — Stromstärke nicht über 3 Amp. — und steigert bei fallender Stromstärke auf 3 Volt. Bei dieser Spannung wird die Elektrolyse zu Ende geführt, so daß in 16—20 Minuten alles Quecksilber bis auf 0,4—0,6 mg gefällt ist. Die Kupferwerte fallen dementsprechend zu hoch aus.

Wesentlich sind zwei Momente: 1. die Ausführung der Elektrolyse bei Zimmertemperatur und 2. die Bildung des komplexen Cyanids aus der ammoniakalischen Lösung. Bei höherer Temperatur (65°) beträgt die Abscheidungsspannung des Quecksilbersalzes nur 1,1 Volt, welche man auch bis 1,9 steigern kann, doch dauert die Fällung alsdann etwa 3 Stunden [2]).

Durch den Ammoniakzusatz erhält man nicht nur einen klaren farblosen Elektrolyt, während er ohne diesen gelblich erscheint, und es verhindert dieser Zusatz eine vorzeitige Zersetzung des komplexen Kupfercyanids und damit eine vorzeitige Kupferfällung.

Die Abscheidungsspannung des Kupfers liegt bei Zimmertemperatur und Ammoniakzusatz bei 3,20 Volt, ohne diesen bei 3,8 bis 4,5 Volt. Bei 65° liegt sie ein wenig unterhalb 2 Volt.

Quecksilber-Gold, Platin und *Palladium.* Während die Trennung des Quecksilbers von Gold bis jetzt ohne Vorschläge geblieben ist, wird von E. F. Smith [3]) für die Trennung von Platin und Palladium die Kaliumcyanidlösung empfohlen. Für die Schnellbestimmung des Quecksilbers bei Gegenwart dieser Metalle sind Vorschläge nicht bekannt geworden.

---

[1]) Dissertation Bonn 1900.

[2]) C. R. Spare und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 579 (1901).

[3]) E. F. Smith, Electrochemical Analysis 1907, 3. Aufl. S. 153.

Gold.

Literatur.

(a) Julia Langness, Dissertation. Philadelphia 1906; Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 459 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 93.
(b) S. M. Cadvell und G. Leavell, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1 (1919).
(c) W. D. Treadwell, Helv. chim. acta **4**, 364 (1921).

Die elektrolytische Schnellbestimmung des Goldes läßt sich mit Sicherheit nur aus dem Cyankaliumkomplex nach S. 159 bewirken, während die Schwefelnatriumlösung nach S. 162 zu hohe Werte ergibt.

Für die schnelle Trennung des Goldes kommt demgemäß nur die Kaliumcyanidlösung in Frage.

1. Trennung des Goldes von Gruppe V.

Das Verhalten der Metalle von Gruppe V ist in bezug auf die Goldreduktion nicht untersucht. Die Beurteilung desselben hängt nur von chemischen Faktoren ab, da eine Reduktion der Alkali- und Erdalkalimetalle ausgeschlossen ist.

Während die *Alkalimetalle* den Reduktionsvorgang in Cyankaliumlösung in keiner Weise beeinträchtigen können, dürfen die *Erdalkalien* sowie *Magnesium* nicht zugegen sein, da dieselben während der Elektrolyse als Karbonate ausgefällt werden könnten.

2. Trennung des Goldes von Gruppe IV.

Ermittlungen über die schnelle Trennung des Goldes von den Repräsentanten dieser Gruppe sind bis jetzt noch nicht angestellt worden. Es ist nur bekannt, daß man Gold von *Molybdän* und *Wolfram* aus Schwefelnatrium bzw. Cyankaliumlösung elektrolytisch trennen kann, Methoden, auf die E. F. Smith hinweist[1]).

3. Trennung des Goldes von Gruppe III.

Die elektrolytische Schnellbestimmung des Goldes in Gegenwart von *Eisen*, *Nickel* und *Kobalt* ist gleichfalls nicht untersucht; dagegen empfiehlt E. F. Smith[2]), Gold nach alter Arbeitsweise von Nickel und Kobalt aus der Cyankaliumlösung zu trennen, während S. P. Miller[3]) dieselben Trennungen in phosphorsaurer Lösung erfolgreich ausführt.

---

[1]) E. F. Smith, Electrochemical Analysis 1907, 3. Aufl. S. 176.

[2]) Op. cit. S. 175.

[3]) Vgl. Sarah P. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1255—1269 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 1762.

4. Trennung des Goldes von Gruppe II.

Die elektrolytische Trennung des Goldes von *Cadmium* und *Zink* gelang S. P. Miller in Phosphatlösung. Zur Trennung von Zink wird außerdem die Cyankaliumlösung vorgeschlagen, die jedoch nach Miller bei Cadmium nicht zum Ziele führt. Bedingungen für die rasche Ausführung der genannten Trennungen sind bislang noch nicht ermittelt worden.

5. Trennung des Goldes von Gruppe I.

Gold-Arsen, *Antimon* und *Zinn*. Die elektrolytische Trennung des Goldes von Zinn ist von S. P. Miller[1]) ohne Erfolg bearbeitet worden. Für diejenige von Antimon wird von E. F. Smith[2]) eine mit Cyankalium versetzte Tartratlösung vorgeschlagen, für die von Arsen die Sulfosalzlösung beider Metalle. Letztere ist später von Miller für diese Trennung mit Erfolg benutzt worden und dürfte sich vielleicht auch zur Trennung von Antimon als geeignet erweisen.

Die schnelle Trennung des Goldes von diesen Metallen hat bislang noch keine Bearbeitung erfahren.

Gold-Wismut, *Palladium* und *Platin*. Gold ist von Wismut noch nicht elektrolytisch getrennt worden, dagegen wurden die Bedingungen für die schnelle Fällung des Goldes bei Gegenwart von Palladium und Platin von Langness ermittelt. Dieselben sind in Tabelle 104 (S. 320) zusammengestellt.

F. Freise[3]) bewerkstelligt die Trennung Palladium-Gold in Pd-Au-Legierungen aus der cyankalischen Lösung derselben in der Classenschen Schale gegenüber einer polierten Platinscheibe als Anode, welche 250—1000 Umdrehungen pro Minute machen konnte. Für die Palladiumfällung wurden bei 65° $ND_{100} = 0{,}06$ Amp. und 1,0—1,3 Volt aufgewandt, für die Goldfällung bei 25° (Raumtemperatur) 0,5—0,8 Amp. und 3,2—4,1 Volt.

Da nach den Untersuchungen von A. Coehn und C. L. Jacobsen[4]) die Goldfällung aus der Chloridlösung schon 0,9 Volt unter dem Wasserstoffpotential beginnt, so ist für die Trennung Gold-Palladium und Platin eine Klemmenspannung wesentlich unter 1 Volt anzuwenden. Demnach vollzieht W. D. Treadwell (c) die Goldfällung aus dem salzsauren, mit Ammonacetat versetzten Bade — 2 ccm HCl, 2 g $NH_4 . C_2H_3O_2$ —

[1]) S. P. Miller, loc. cit.
[2]) E. F. Smith, op. cit.
[3]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 59, 243 (1911).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 50, 321 (1907).

bei 0,7 Volt mit 0,04 Amp. bei 50° an dem Winklerschen Netz und einer Platinspirale als Anode. Aus 120 ccm Volumen wurden etwa 0,05 g Au in 90—100 Minuten gefällt. Danach wurde die Elektrolyse mit einer frisch gereinigten Platinkathode bei etwa 1,2 Volt zur Palladiumfällung fortgesetzt. Es fiel etwa die gleiche Menge dieses Metalles in 60 Minuten aus (über die Palladiumfällung aus salzsaurer Lösung siehe S. 165).

Ein leichter grauschwarzer Anflug von Palladium auf dem Gold wird von 0,2 mg des ersteren hervorgerufen. Er unterbleibt bei Anwendung des Doppelnetzes (Elektrodenabstand 3 mm), bei nur 0,4 bis 0,5 Volt Badspannung und mäßiger Gasrührung mit Stickstoff.

Die Trennung *Gold-Platin* vollzieht sich nach Treadwell durchaus analog derjenigen Gold-Palladium, doch tritt zweckmäßig an Stelle des Ammon- das entsprechende Natriumsalz. Die Fällung erfolgt in der Platinschale und mit rotierender Scheibenanode (400—500 Touren) aus 100 ccm Volumen bei etwas höherer Stromstärke in kürzerer Zeit (60 Minuten). Die Temperatur wird im Laufe der Elektrolyse auf 50—60° gebracht. Zur Platinfällung wird der Elektrolyt etwas eingedampft und hierauf in der frisch gereinigten Platinschale mit etwa 1,5 Volt weiter elektrolysiert (über die Platinfällung siehe auch S. 166).

Die angegebenen Bedingungen entsprechen auch der Trennung *Gold-Platin* plus *Palladium*, wie Treadwell (loc. cit.) zeigt.

Gold-Kupfer, *Silber* und *Quecksilber*. Während sich Gold von Silber und Quecksilber nach Miller bisher nicht quantitativ trennen ließ, gelingt seine Trennung von Kupfer aus einer mit überschüssigem Cyankalium versetzten Lösung.

Eine Schnellmethode hierfür ist jedoch nicht ausgearbeitet.

Anschließend an die von W. D. Treadwell ausgearbeitete Methode der Goldfällung aus salzsaurem Elektrolyt (siehe S. 162) hat O. Pfiffner (siehe unter [c]) auch seine Schnelltrennung von Kupfer durchgeführt. Es wurden 0,003—0,09 g Au von 0,06 und mehr g Cu bei einer Badspannung von 1,3—1,4 Volt in 20 Minuten getrennt. Die Bewegung des Elektrolyten erfolgte entweder durch die langsam rotierende Netzkathode oder durch Einleiten von Kohlendioxyd oder Stickstoff.

Das Verfahren wurde mit Erfolg zur Goldbestimmung in Goldnickellegierungen angewandt. Diese werden in Königswasser gelöst und auf Zusatz von reiner Salzsäure auf dem Wasserbad eingeengt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, eventuell abgeschiedenes Chlorsilber abfiltriert und alsdann wie oben elektrolysiert.

Tabelle 104.
Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Au in g	anwes. Pt od. Pd in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_3	600 bis 800	0,05—0,2 als $AuCl_3$	0,05—0,10 als K_2PtCl_6 bzw. $Pd(NH_3Cl)_2$	125	1,5—2 g KCN	2 bis 2,5	6	—	siedend	10 bis 15	Langness (a)
2	S_3	600 bis 800	0,05—0,10 als $AuCl_3$	0,05—0,10 als K_2PtCl_6 bzw. $Pd(NH_3Cl)_2$	125	1—1,5 g KCN	2	6	—	siedend	10 bis 15	Langness (a)

S. M. Cadvell und G. Leavell (b) haben nicht nur Gold aus einer Phosphorsäure haltenden Lösung gefällt, sondern auch von Kupfer und Eisen getrennt. Sie fällen nach einem Verfahren, welches sie zur Goldbestimmung in tierischen Geweben ausarbeiteten, 3 mg und weniger Au mit einem Fehler von 0,05 mg in 40 Minuten aus einer Phosphorsäure haltenden Lösung bei 60° an Platinelektroden — die Anode rotierend — bei einer Spannung von 0,9—1,2 Volt.

30—40 mg Au werden nach Zusatz von 6 g NH_4Cl aus dem gleichen Elektrolyt gefällt, doch sind hier 0,6 Volt während der ersten 30—45 Minuten, dann während der weiteren 60—45 Minuten maximal 1,3 Volt aufzuwenden.

Unter den genannten Bedingungen kann Gold von äquivalenten Mengen Kupfer und Eisen getrennt werden. Der Elektrolyt kann neutral oder schwach sauer sein. In Uebereinstimmung mit den Versuchen Treadwells darf die Klemmenspannung somit 1,3—1,4 Volt nicht übersteigen (siehe bei Trg. Au-Pd und Pt).

Palladium und Platin.

Zur Schnellfällung des Palladiums dient nach S. 163 eine schwefelsaure, zu derjenigen des Platins nach S. 166 ebenfalls eine saure Lösung.

Die *Trennung des Palladiums von den Gruppen V—II* dürfte keine Schwierigkeit nach den S. 162 u. f. angegebenen Bedingungen bereiten, da die Klemmenspannung 1,15 Volt nicht überschreitet. Bei dem dabei herrschenden niederen Kathodenpotential ist eine Reduktion

der Metalle der erwähnten Gruppen nicht zu befürchten. Naturgemäß sind solche Metalle ausgeschlossen, die mit Schwefelsäure Niederschläge erzeugen, wie Calcium, Barium, Strontium und Blei.

Inwieweit das Palladium von den *Metallen der ersten Gruppe* getrennt werden kann, muß durch Versuche, am besten bei begrenztem Kathodenpotential, festgestellt werden. Ueber die Trennung von Gold siehe bei diesem. Vom *Platin* gilt das gleiche.

Was die Trennung des Platins und Palladiums von den *Platinmetallen* anbetrifft, so läßt sich nach Classen[1]) Platin von Iridium in schwefelsaurer Lösung bei 1,2 Volt durch langsame Fällung trennen. Das gleiche gilt für Palladium. Ueber die entsprechenden Trennungen auf schnellem Wege ist nichts bekannt. Andere Trennungen, bei denen Platin und Palladium gelöst bleiben, sind unter den betreffenden Metallen besprochen. Die Trennung des Platins und Palladiums voneinander ist von W. D. Treadwell (c) versucht worden. Sie gelingt aus den palladiumreichen Niederschlägen beider Metalle durch anodische Polarisation. Das gelöste Palladium wird aus dem 0,5 ccm HCl und 3 g NH_4Cl haltenden Bad kathodisch mit 0,05 Amp. bei 1—1,5 Volt Badspannung gefällt. Die übrigen Bedingungen entsprechen denjenigen der Trennung Gold-Platin. Das Verfahren gestattet jedoch nur eine angenäherte Ermittlung.

Wismut.

Literatur.

(a) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London 91. 373 (1907); Chem. Zentralbl. 1907 I, 1460.
(b) J. H. Buckminster und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 32. 1471 (1910).
(c) B. P. Richardson, Zeitschr. f. anorg. Chem. 84. 277 (1914).
(d) E. P. Schoch und D. J. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. 38. 1660 (1916).
(e) Anna J. Engelenburg, Zeitschr. f. anal. Chem. 62, 257 (1923).
(f) K. Seel, Zeitschr. f. angew. Chem. 37, 541 (1924).

Für Trennungen, bei welchen Wismut zuerst niedergeschlagen wird, kommen alle für die Wismutfällung brauchbaren Elektrolyte (S. 167 u. f.) in Betracht, insbesondere der salpetersaure und der salpeterweinsaure. Nur in wenigen Fällen kann die Trennung die Beobachtung oder Einhaltung eines bestimmten Kathodenpotentials oder auch einer bestimmten Klemmenspannung entbehren. Das Kurzschlußverfahren kommt ebenfalls in Betracht.

[1]) Quant. Analyse durch Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 270.

1. Trennung des Wismuts von Gruppe V.

Schnellmethoden für die Trennung des Wismuts von dieser Gruppe sind nicht angegeben. Dagegen empfiehlt E. F. Smith[1]) für die langsam verlaufende Trennung die Anwendung eines salpeter-schwefelsauren Elektrolyten bei Gegenwart der Alkalimetalle, des Aluminiums, Magnesiums und Calciums; für die Trennung von Barium und Strontium nur eine salpetersaure Lösung.

In den für die Schnellbestimmung des Wismuts oben angegebenen weinsäurehaltigen Elektrolyten ist die Gegenwart von *Alkalimetallen*, von *Magnesium* und *Aluminium* ohne Belang, während *Calcium*, *Barium* und *Strontium* bei Anwendung eines oxalathaltigen Elektrolyten wegen Bildung schwerlöslicher Salze vorher vom Wismut chemisch zu trennen sind.

2. Trennung des Wismuts von Gruppe IV.

Die elektrolytische Trennung des Wismuts von den selteneren Metallen dieser Gruppe ist noch nicht untersucht. Nach E. F. Smith[2]) soll die Trennung von *Uran* aus schwefelsaurer Lösung möglich sein, was Kammerer[3]) später bestätigt hat.

Von *Wolfram* und *Molybdän* trennen es Buckminster und Smith (b) aus einem 3 g Weinsäure und 0,5 g NaOH haltenden Elektrolyt mit 0,2 Amp. bei 3 Volt in 30 Minuten, wenn etwa 0,2 g Bi als Nitrat und 0,1 oder 0,2 g Mo resp. W als Natriumsalze ihrer Säuren vorliegen. Ueber die Elektroden siehe bei Silbertrennungen (S. 309).

Für die Trennung von *Chrom* und *Mangan* empfiehlt E. F. Smith die salpeter-schwefelsaure Lösung, für die Kammerer gleichfalls später die Bedingungen ermittelte. Die schnelle Trennung des Wismuts von diesen beiden Metallen ist nicht geprüft, doch dürfte dieselbe unter den für die Abscheidung des Wismuts allein (siehe S. 167 u. f.) angegebenen Daten ohne weiteres gelingen.

Wismut-Blei. Die elektrolytische Trennung des Wismuts von Blei galt lange als unausführbar. Sand hat dieselbe 1907 durch Anwendung einer schwach salpetersauren Lösung bei begrenztem Kathodenpotential zuwege gebracht. Ein Zusatz von Glukose oder Weinsäure zum Elektrolyten verhindert eine Abscheidung von Blei(IV)-oxyd, das bekanntlich immer Wismut(V)oxyd einschließt.

[1]) E. F. Smith, Elektrochemical Analysis 1902, 3. Aufl., S. 156.

[2]) E. F. Smith, op. cit. S. 163.

[3]) A. L. Kammerer, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 83 (1903); Chem. Zentralbl. 1903 I, 668.

Die von Sand ermittelten Bedingungen sind in Tabelle 105 enthalten.

Tabelle 105.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Touren-zahl	angew. Bi in g	anwes. Pb in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmen-spannung	Volt Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
1	NN	600 bis 800	0,3—0,4 als $Bi(NO_3)_3$	0,3—0,35 als $Pb(NO_3)_2$	85	2 ccm HNO_3 (1,4) 15 g Glukose	3 bis 0,2	1,8 bis 1,9	0,42 bis 0,55	60 bis 70°	9 bis 11	Sand (a)
2	NN	600 bis 800	0,3 als $Bi(NO_3)_3$	0,3 als $Pb(NO_3)_2$	85	1,6 ccm HNO_3 (1,4) 15 g Weinsäure	3,5 bis 0,2	—	0,45 bis 0,55	75°	8	Sand (a)
3	NN	600 bis 800	0,15 als $Bi(NO_3)_3$	0,3 als $Pb(NO_3)_2$	85	1 ccm HNO_3 (1,4) 20 g Weinsäure	1,6 bis 0,2	—	0,43 bis 0,55	55 bis 80°	12	Sand (a)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Bi	gef. Bi	Diff. mg	anwes. Pb	gef. Pb	Diff. mg	Analytiker
1	0,3886	0,3900	+ 1,4	0,3560	0,3552 (3,8 mg PbO_2)	— 0.8	Sand
1	0,3886	0,3903	+ 1,7	0,3560	0,3557	— 0.3	Sand
1	0,3886	0,3892	+ 0,6	0,2856	0,2856 (4.9 mg PbO_2)	± 0	Sand
2	0,3109	0,3123	+ 1,4	0,2848	—	—	Sand
3	0,1554	0,1555	+ 0,1	0.2848	0,2853	+ 0,5	Sand

Bei Anwendung von Glukose haftet das Wismut nicht so fest an der Kathode wie bei Zusatz von Weinsäure. Im ersteren Falle wird das Blei nach Abscheidung des Wismuts aus demselben Elektrolyten nach S. 239 als Metall niedergeschlagen, wobei jedoch eine kleine Menge noch als Superoxyd ausfällt. Es ist daher nötig, Kathode und Anode zu wägen. Bei Anwendung der Weinsäure macht man die Lösung zwecks Abscheidung des Bleis mit Ammoniak stark alkalisch und fällt das Blei als Metall nach Nr. 3, Tabelle 66 (S. 240).

Diese Arbeitsweise hat B. P. Richardson (c) unter Begrenzung der Klemmenspannung erneut geprüft, und es sind ihm auch

einige Trennungen gelungen, wenn er in derselben Weise verfuhr, wie bei der Wismutabscheidung (siehe S. 173). Wenn die vorhandenen Wismutmengen bekannt sind, kann man die Zeitdauer der Abscheidung bei 1,9 Volt wohl einigermaßen richtig wählen, um nicht zu niedrige Resultate zu erhalten oder wesentlich länger als für die Einzelfällung elektrolysieren zu müssen.

Mit größerem Erfolg hat K. Seel (f) die Arbeitsweise Sands modifiziert. Er wendet das von ihm für die Wismutfällung ausgearbeitete Verfahren an (siehe S. 168). Es tritt an Stelle von 15 g Glukose nur 5 g Traubenzucker, etwas mehr Salpetersäure, und es wird das Kathodenpotential auf maximal 0,85 Volt begrenzt. Besondere Versuche hatten gezeigt, daß das Blei sich in einem Elektrolyten von der angegebenen Zusammensetzung bei 0,95 Volt gegen die 2n-Quecksilber(I)sulfatelektrode kathodisch abscheidet. Gleichzeitig erscheint auch braunes Superoxyd auf der Anode. Hält man bei der Wismutfällung das Potential auf 0,50—0,75 Volt, so läßt sich dieses Metall mit nur etwa 0,1 % Uebergewicht aus allen Mischungsverhältnissen (Bi : Pb = 5 : 1 bis 1 : 5) abscheiden. In einigen der angegebenen Versuchsdaten tritt allerdings auch ein Untergewicht auf und bei Mischungsverhältnissen Bi : Pb = 1 : 20 und 1 : 60 beträgt das Uebergewicht auf 0,01 g Bi einige Zehntelmilligramme. Ein bleihaltiger Niederschlag wird durch die baldige Oxydation des Bleis an der Luft bräunlichgrau und mißfarben.

Zur Bleibestimmung wird der wismutfreie Elektrolyt mit Ammoniak neutralisiert, das Blei mit Schwefelnatrium gefällt und nach mehrstündigem Stehen in der Wärme der Sulfidniederschlag abfiltriert. Er wird getrocknet und als Sulfat ausgewogen.

Das Verfahren ist mit Erfolg auf die Wismut-Bleibestimmung in Erzen und Hüttenprodukten angewandt worden (siehe S. 416).

Ueber die Trennung der beiden Metalle aus salzsaurer Lösung liegen Versuche mit zahlenmäßigen Angaben nicht vor; das Bleipotential ist hier noch nicht bestimmt. Es scheint jedoch die Möglichkeit der Trennung nicht ausgeschlossen, da Schoch und Brown (d) und nach ihnen Engelenburg (e) die Trennung Wismut, Kupfer, Antimon von Blei, Zinn und Cadmium beschreiben (siehe S. 297 u. f.). A. Lassieur[1]) führt die Trennung in salpeter- oder salpetersalzsaurer Lösung unter Zusatz von NH_2OH . HCl bei 200—240 m V. aus. Die Trennung *Kupfer-Blei* erfolgt nach ihm unter gleichen Bedingungen bei 240 m V[2]).

[1]) Compt. rend. de l'Acad. des scienc. **179**, 632 (1924). [2]) Siehe S. 283.

D. J. Brown[1]) trennt aus rein salzsaurer Lösung. (Siehe hierzu die Angaben auf S. 128 u. f.)

3. *Trennung des Wismuts von Gruppe III.*

Die Schnellbestimmung des Wismuts bei Gegenwart von *Eisen* und *Kobalt* ist bisher nicht bearbeitet worden. Für die langsame Trennung des Wismuts von diesen Metallen empfiehlt E. F. Smith[2]) die salpetersaure oder schwefelsaure Lösung.

Buckminster und Smith (b) beschreiben eine Trennung *Wismut-Nickel* aus schwefelsaurem Elektrolyt bei rotierender Anode, weisen aber auf die Schwierigkeit hin, bei dem lose haftenden Niederschlag keine Metallverluste beim Auswaschen zu haben.

Von Interesse ist die Tatsache, daß Eisen die Abscheidung des Wismuts in diesen Lösungen ebenso beeinträchtigt wie diejenige des Kupfers (vgl. S. 286). Kammerer hat später die Bedingungen für die Trennung des Wismuts von Nickel und Eisen festgelegt.

Die schnelle Trennung des Wismuts von den Metallen der Gruppe III gelingt voraussichtlich ohne Schwierigkeit unter den für die Bestimmung des Wismuts allein angegebenen Bedingungen (S. 167 ff.), da die Metalle der Eisengruppe sowohl mit Weinsäure wie Oxalsäure stark komplexe Salze bilden.

Auch der salzsaure Elektrolyt dürfte sich eignen, doch liegen noch keine Versuche vor.

4. *Trennung des Wismuts von Gruppe II.*

Wismut-Cadmium und *Zink.* Die langsame Trennung des Wismuts von Cadmium soll nach E. F. Smith[3]) aus schwefelsaurer Lösung, die von Zink aus schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung sich ermöglichen lassen, was Kammerer[4]) später bestätigen konnte.

Sand trennt das Wismut in kürzester Zeit von Cadmium aus einer freie Salpetersäure und Weinsäure enthaltenden Lösung. Das Potential der Hilfselektrode betrug 0,55—0,70 Volt. Die weiteren Anhaltspunkte finden sich in Tabelle 106 (S. 326).

Unter denselben Bedingungen kann Wismut von Zink schnellelektrolytisch getrennt werden.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 582 (1926).

[2]) E. F. Smith, op. cit.

[3]) E. F. Smith, op. cit.

[4]) A. L. Kammerer, loc. cit.

Tabelle 106.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Bi in g	anwes. Cd in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	NN	800	0,4 als $Bi(NO_3)_3$	0,4 als $Cd(NO_3)_2$	85	$2\frac{1}{2}$ ccm HNO_3 (1,4) 18 g Weinsäure	3 bis 0,2	1,7	0,43 bis 0,55	80°	10	Sand (a)
2*)	NN	800	0,4 als $Bi(NO_3)_3$	0,4 als $Cd(NO_3)_2$	85	$2\frac{1}{2}$ ccm HNO_3 (1,4) 12 g Weinsäure	3 bis 0,2	—	0,6 bis 0,7	siedend	7	Sand (a)
1 a	NN	800	—	0,4 als $Cd(NO_3)_2$	110	Elektrolyt 1 + 17 g NaOH	2	2,7	—	kalt	18	Sand (a)
2 a	NN	800	—	0,4 als $Cd(NO_3)_2$	110	Elektrolyt 2 + $3\frac{1}{2}$ g NaOH	3	3	—	kalt, dann siedend	19	Sand (a)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Bi	gef. Bi	Diff. mg	anwes. Cd	gef. Cd	Diff. mg	Analytiker
1 u. 1 a	0,3886	0,3878	− 0,8	0,3887	0,3880	− 0,7	Sand
2 u. 2 a	0,3886	0,3867	− 1,9	0,3887	0,3905	+ 1,8	Sand
2*)	0,3886	0,3886	± 0	0,3887	—	—	Sand

*) Geeignetes Verfahren: Nr. 2.

Bezüglich der Trennung aus salzsaurem Bade sei hier auf die Versuche von Schoch und Brown (d) sowie von Engelenburg (e) verwiesen (siehe auch S. 299).

5. *Trennung des Wismuts von Gruppe 1.*

Wismut-Kupfer. Das Kaliumkupfer(I)cyanid ist sehr stark komplex. Wismut bildet hingegen mit Cyankalium kein lösliches Doppelsalz, läßt sich jedoch in eine solche Lösung durch Zusatz von Natriumcitrat oder -tartrat einführen, wodurch schwach komplexe Doppelsalze entstehen. Aus dieser Lösung kann man nach E. F. Smith Wismut frei von Kupfer abscheiden. Die Bedingungen für die schnelle Ausführung dieser Trennung sind von Sand ermittelt worden. Der Elektrolyt enthält in 85 ccm Volumen auf 0,3—0,4 g von jedem

Metall 3 ccm konzentrierte Salpetersäure und erhält der Reihe nach Zusätze von 8 g Natriumtartrat, 3 g Natriumhydroxyd, 5 g Cyankalium und 10 ccm Formaldehyd.

Man elektrolysiert die 80° warme Lösung mit Hilfe der Elektroden NN bei einem Kathodenpotential von 1,1—1,4 Volt und einer Klemmenspannung von 0,4—0,5 Volt, wobei die Stromstärke mit 2,0 Amp. beginnt und mit 0,2 Amp. endet.

In der von Wismut befreiten Lösung wird das Kupfer in der Siedehitze bei 3,5 Volt und 10 Amp. in 8—9 Minuten abgeschieden.

Schoch und Brown (d) trennen Wismut von Kupfer, indem sie ersteres als Orthophosphat nach L. Moser [1]) fällen.

Die rasche Trennung des Wismuts von *Arsen* hat Richardson mit Erfolg nur bei fünfwertigem Arsen durchgeführt. Er fällt das Wismut aus einer Nitratlösung, welche neben 10—20 g Weinsäure 4—9 ccm 8n-NaOH enthält unter abgestufter Klemmenspannung mit 1,0—0,006 Amp. in 30—40 Minuten (siehe die Fällungsweise des Wismuts). Es ist durchaus zu erwarten, daß dasselbe auch unter Beobachtung des Kathodenpotentials möglich ist.

Die *Trennung Wismut-Antimon* aus salzsaurer Lösung beschreiben Schoch und Brown (d) Sie fällen die in 5—7 ccm konz. Salzsäure gelösten Oxyde nach Zusatz von 4—8 g Kaliumtartrat und 2 g Hydroxylaminhydrochlorid aus dem auf 70° erwärmten Volumen von 150—175 ccm am Doppelnetz mit maximal 0,20 Volt gegen die n-Kalomelelektrode. Die Stromstärke muß schnell heruntergesetzt und die Elektrolyse so lange fortgesetzt werden bis das Kathodenpotential keine Neigung zum Steigen mehr zeigt, auch dann, wenn die Stromstärke praktisch auf Null gefallen ist. Dies dauert für 0,3 g Bi etwa 20—30 Minuten. Die Trennung erfolgte in dem angeführten Fall von 0,20—0,40 g Sb_2O_3 und gab bis auf — 0,20 % richtige Werte.

Die *Trennung Wismut-Zinn* ist ebenfalls von den genannten amerikanischen Forschern ausgeführt worden. Sie beschreiben dieselbe zugleich mit der Trennung *Antimon-Zinn*. Engelenburg (e), welche letztere bestätigte, gibt an, daß die Trennung Bi-Sn nach Schoch und Brown nicht durchzuführen sei.

Letztere verfahren folgendermaßen: Zu dem Gemisch der Metallchloride werden 15 ccm konz. Salzsäure und 4 g Hydroxylaminhydrochlorid gegeben. Nach Verdünnen auf 200 ccm wird auf 50° erwärmt und die Hauptmenge des Wismuts bei einem Kathodenpotential

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 19 (1906).

von 0,25 Volt oder weniger gegen die n-Kalomelelektrode gefällt. Zur Fällung der letzten Anteile kann es den Wert von 0,40 Volt erreichen. Aus derselben Lösung kann alsdann das Zinn (nach S. 189) bei 35° mit 1,5 Amp. gefällt werden.

Irgendwelche Analysendaten geben die Autoren nicht an.

Antimon.

Literatur.

(a) Julia Langness u. E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1524 (1905).
(b) L. F. Witmer, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 473 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 94.
(c) E. P. Schoch u. D. J. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1660 (1916).
(d) Anna J. Engelenburg, Zeitschr. f. analyt. Chem. **62**, 257 (1923).

Für die elektrolytische Bestimmung des Antimons kommt sowohl die Sulfosalzlösung als auch der salzsaure Elektrolyt in Frage. Die Trennung von anderen Metallen hat demzufolge in diesen Elektrolyten stattzufinden.

1. Trennung des Antimons von Gruppe V.

Barium, *Strontium*, *Magnesium* und *Aluminium* dürfen in der sulfalkalischen Lösung nicht enthalten sein, da deren Sulfide bzw. Hydroxyde schwerlöslich sind und sich auf dem Metall ablagern können. Aus dem Schwefelcalcium haltenden Elektrolyten gelingt die Antimonfällung nach N. K. Chaney[1]). In dem salzsauren Elektrolyten dagegen dürften die genannten Metalle kaum stören.

2. Trennung des Antimons von Gruppe IV.

Molybdän, *Wolfram* und *Vanadin* bilden lösliche Sulfosalze, deren Verhalten bei der Antimonelektrolyse jedoch noch nicht untersucht ist. Die Sulfide der übrigen Metalle dieser Gruppe sind in Schwefelnatrium unlöslich.

Die Trennungsmöglichkeiten aus der salzsauren Lösung sind noch nicht geprüft worden. Für die Trennung *Antimon-Blei* ist nach Engelenburg (d) eine besondere Prüfung nicht nötig, da sich Blei unter den gleichen Bedingungen abscheidet wie Zinn, dessen Trennung von Antimon eingehend studiert ist (siehe daselbst S. 334).

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1482 (1913).

3. Trennung des Antimons von Gruppe III und II.

Diese Gruppen bieten keine Möglichkeit für eine elektrolytische Trennung des Antimons, da die darin befindlichen Metalle Sulfosalze bzw. lösliche Sulfide nicht zu bilden vermögen. Für die salzsaure Lösung ist eine Trennung vielleicht durchführbar.

4. Trennung des Antimons von Gruppe I.

Von dieser Gruppe bilden außer dem Antimon noch Quecksilber, Gold, Platin, Palladium, Zinn und Arsen Sulfosalze. Außerdem ist Schwefelkupfer in polysulfidhaltigem Schwefelnatrium in geringer Menge löslich.

Aus dem salzsauren Elektrolyt ist von dieser Gruppe nur das Zinn vom Antimon mit Erfolg getrennt worden, für alle anderen Metalle fehlen Angaben oder aber es wird die Möglichkeit der Trennung bezweifelt (c und d).

Es ist noch nicht festgestellt, inwieweit *Quecksilber*, *Gold* und *Palladium* die Antimonabscheidung beeinflussen, und ob eine Trennung des Antimons von diesen Metallen oder umgekehrt auf Grund verschieden starker Komplexität der Sulfosalze möglich ist.

Platin ist in Natriumsulfidlösung nach A. Fischer[1]), zumal bei Gegenwart von etwas Cyankalium, so stark komplex, daß seine Reduktion mit dem Antimon gemeinsam bei mäßiger Stromstärke nicht erfolgt, also eine Trennung des Antimons davon möglich ist. Ebenso werden sich die übrigen Platinmetalle verhalten.

Kupfer wird bei Abwesenheit von Cyankalium reduziert und erteilt dem Antimon eine violette Färbung. Bei Gegenwart von Cyankalium ist eine Abscheidung desselben nicht zu befürchten[2]).

Antimon-Zinn. Genau und mehrfach durchgearbeitet ist nur die Trennung des Antimons von Zinn und Arsen.

Die von Classen[3]) herrührende Trennungsmethode ist von A. Fischer[4]), mit und ohne Anwesenheit von Cyankalium, bei Benutzung der Schalenkathode mit folgendem Ergebnis geprüft worden[5]).

---

[1]) A. Fischer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 363 (1904).

[2]) Vgl. A. Hollard, Bull. Soc. Chim. (3) 23, 292 (1900); Chem. Zentralbl. 1900 I, 1246.

[3]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 261.

[4]) A. Fischer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 363 (1904).

[5]) Eine Erklärung der Trennungsmöglichkeit gibt F. Foerster, „Elektrochemie wässer. Lösungen“, 3. Aufl., 1922, S. 480.

Die Trennung von Antimon und Zinn gelingt aus der Schwefelnatriumlösung bei Zusatz von Cyankalium sowohl für dreiwertiges wie fünfwertiges Antimon. Die Lösung muß mit Natriumsulfid bei 30° gesättigt sein und 2—4 g Natriumhydroxyd enthalten. Die Temperatur darf 30°, die Spannung 1,1 Volt nicht überschreiten. Ohne Cyankaliumzusatz läßt sich nur dreiwertiges Antimon von Zinn in exakter Weise elektrolytisch trennen. Der Elektrolyt muß alsdann mit Schwefelnatrium bei 50° gesättigt sein. Die Spannung darf 0,9 Volt nicht überschreiten.

Natriumhydrosulfid ist zur Trennung nicht geeignet. Der Zusatz von Natriumhydroxyd zum Elektrolyten ist erforderlich, um die hydrolytische Bildung von Natriumhydrosulfid auf ein Minimum herabzusetzen.

Hält man die Spannungsgrenze von 1,1 Volt ein, so läßt sich die Dauer der Trennung bei Elektrolytbewegung von 8 Stunden auf 3—4 Stunden herabsetzen, wie A. Fischer im Verein mit K. Hallmann[1]) festgestellt hat. Die hierbei einzuhaltenden Bedingungen finden sich in Tabelle 107.

In weit kürzerer Zeit läßt sich indes die Trennung unter Kontrolle des Kathodenpotentials bewerkstelligen, wie A. Fischer in Gemeinschaft mit E. Jüngermann[2]) fand.

Bei Verwendung der Elektroden NN_1 ergab sich bei der angegebenen Zusammensetzung des Elektrolyten zunächst folgendes.

Das auf die Quecksilber(I)sulfat-2n-Elektrode bezogene Kathodenpotential liegt für die Zinnabscheidung bei 30° dicht oberhalb 1,85 Volt, bei 90° bei etwa 1,75 Volt. Nimmt man die Trennung bei 90° und 1,70 Volt vor, so ist das Antimon in 20 Minuten nicht vollständig abgeschieden, obgleich die Stromstärke nach dieser Zeit auf 0 heruntergegangen ist. Bei einer Temperatur von 30° und einem Kathodenpotential von 1,85 Volt ist die Antimonabscheidung erst nach 2 Stunden beendet. Die Stromstärke beträgt gegen Ende 0,3 Amp., wobei das Antimon schon ein sehr geringes, von einem kleinen Zinngehalt herrührendes Uebergewicht besitzt.

Um im ersten Falle das Antimon vollständig abzuscheiden, hätte die Kathodenspannung erhöht werden müssen, wodurch man jedoch der kritischen Grenze von 1,75 Volt bedenklich nahe gekommen wäre.

---

[1]) A. Fischer u. K. Hallmann, bisher nicht veröffentlichte Untersuchung.

[2]) A. Fischer u. E. Jüngermann, bisher nicht veröffentlichte Untersuchung.

Tabelle 107.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Sb in g	anwes. Sn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_1	800 bis 900	0,20 als Na_3SbS_4	0,2—0,3 als $SnCl_4$, 2 NH_4Cl	125	mit Na_2S bei 30° gesättigt 2—4 g NaOH 3 g KCN	0,58 bis 0,50	1,08	—	30°	180	A. Fischer **)
2	S_1	800 bis 900	0,20 als Na_3SbS_4	0,2—0,3 als $SnCl_4$, 2 NH_4Cl	125	mit Na_2S bei 30° gesättigt 2—4 g NaOH 3 g KCN	0,6 bis 0,3	1,05 bis 1,08	—	30°	150	A. Fischer **)
3*)	NN_1	300 bis 400	0,20 als Na_3SbS_4	0,5—0,6 als $SnCl_4$, 2 NH_4Cl	120	80 g Na_2S krist. 2,5 g KCN 2 g NaOH	1,2 bis 0,05	1,3 bis 0,9	1,75	60 bis 50°	65 bis 80	A. Fischer *)
4*)	NN_1	300 bis 400	0,05 bis 0,10 als Na_3SbS_4	0,5—0,6 als $SnCl_4$, 2 NH_4Cl	120	80 g Na_2S krist. 2,5 g KCN 2 g NaOH	0,5 bzw. 0,7 bis 0,1	1,1 bis 0,9	1,75	60 bis 50°	40 bis 50	A. Fischer **)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Sb	gef. Sb	Diff. mg	anwes. Sn	Analytiker
1	0,2223	0,2235	+ 1,2	0,2—0,3	Hallmann
2	0,2223	0,2222	− 0,1	0,2—0,3	Hallmann
3*)	0,1974	0,1976	+ 0,2	0,5—0,6	Jüngermann
4*)	0,0587	0,0585	− 0,2	0,5—0,6	Jüngermann
	0,0938	0,0943	+ 0,5		Jüngermann

Bemerkung: Unter angewandten Antimonmengen sind die zu verstehen, die sich unter denselben Bedingungen ohne Gegenwart von Zinn ergeben.

*) Empfehlenswerte Verfahren: Nr. 3 und 4.

**) A. Fischer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

Im zweiten Falle müßte man zur Erlangung eines durchaus sicheren Resultates die Spannung etwas heruntersetzen, wodurch die Abscheidung noch länger als 2 Stunden dauern würde.

Bei einer mittleren Temperatur war nun eine genügend schnelle und dabei sichere Trennung des Antimons vom Zinn zu erwarten.

Da bei der Elektrolyse komplexer Salze Kathodenpotential und Temperatur einander umgekehrt proportional sind, so muß die kri-

tische Spannung für die Zinnabscheidung bei 60° genau das arithmetische Mittel zwischen 1,75 und 1,85, also 1,80 Volt sein. Aus diesem Grunde wurden Trennungsversuche bei 1,75 Volt Kathodenpotential und 60° ausgeführt. Hierbei gelang es, in 45—65 Minuten 0,1—0,2 g Antimon von 0,5 g Zinn quantitativ zu trennen, während sich bei 1,80 Volt in der Tat Zinn auf dem Antimon abschied.

Die bei der Trennung zu befolgenden Bedingungen befinden sich ebenfalls in Tabelle 107 (S. 331). Der Elektrolyt muß 80 g kristallisiertes Schwefelnatrium $Na_2S . 9 H_2O$ in 120 ccm enthalten. Man erhält eine Schwefelnatriumlösung von geeigneter Konzentration dadurch, daß man 100 Teile Schwefelnatrium in 60 Teilen Wasser löst; 100 ccm dieser Lösung enthalten etwa 80 g Schwefelnatrium. Das zur Elektrolyse erforderliche Natriumhydroxyd und Cyankalium wird vor Herstellung des Elektrolyten in der Schwefelnatriumlösung aufgelöst. Sollte die Flüssigkeit während der Elektrolyse schwach gelb werden, so gibt man von Zeit zu Zeit so viel gepulvertes Cyankalium in sehr kleinen Mengen hinzu, bis das Bad wieder farblos ist, da selbst kleine Mengen Polysulfide eine quantitative Abscheidung des Antimons bei 1,75 Volt Kathodenpotential verhindern.

Die Elektrolyse ist erst dann zu unterbrechen, wenn die Stromstärke keine Tendenz zum Fallen mehr hat, was man an dem Nullinstrument scharf erkennen kann. Bei regelrecht verlaufendem Versuch ist die Stromstärke alsdann unter 0,1 Amp. gesunken.

Natriumsulfat, -sulfit und -thiosulfat in Mengen, wie sie nach dem Aufschluß von Legierungen durch Soda und Schwefel oder Natriumthiosulfat vorhanden sind, stören den Verlauf der Trennung nicht. Wohl verursachen dieselben einen anfänglichen größeren Stromverbrauch, weshalb der Zusatz an Cyankalium etwas zu steigern ist. Sind nur sehr kleine Mengen Antimon abzuscheiden, so empfiehlt es sich, eine zuvor mit Antimon überzogene Kathode anzuwenden, um die durch die leichte Entladbarkeit des Wasserstoffes bedingte Verzögerung der Antimonabscheidung zu vermeiden. Aus demselben Grunde ist es notwendig, bei Anwendung von Platinkathoden die Elektrolyse bei ruhendem Elektrolyten zu beginnen und erst, nachdem ein Metallüberzug vorhanden ist, die Flüssigkeit zu bewegen.

Bei der praktischen Trennung von Antimon und Zinn in Legierungen sind selten mehr als 0,05 g Antimon abzuscheiden. Hierbei sind die durch Anwendung eines Platinnetzes infolge von Verunreinigungen bedingten und S. 177 besprochenen Fehler nicht mehr zu beobachten, wie besondere Versuche zeigten.

Sind größere Metallmengen niedergeschlagen worden, so muß man zur Erlangung eines genauen Resultates das Antimon in polysulfidhaltigem Schwefelnatrium lösen und sodann nochmals abscheiden.

Witmer hat versucht, die Fällungsdauer ohne Rücksicht auf die Elektrodenspannung durch Anwendung hoher Stromstärke ebenfalls abzukürzen, jedoch, wie zu erwarten, ohne Erfolg.

Das Zinn wird nach Abscheidung des Antimons nach Classen [1]) aus oxalsaurer Lösung bestimmt, indem man die antimonfreie Lösung durch Essigsäure zersetzt, HCN und H_2S durch Erhitzen verjagt und das ausgeschiedene Zinnsulfid abfiltriert [2]). Nachdem man den Niederschlag durch Waschen von der Hauptmenge der Salzlösung befreit hat, breitet man das Filter auf dem Boden einer kleinen Kristallisierschale aus und bringt das Zinnsulfid durch Erwärmen mit 20 g Oxalsäure und Wasser in Lösung. Nach Zusatz von 10 g Ammonoxalat wird gemäß S. 183 elektrolysiert.

Obige Arbeitsweise hat 1911 gleichzeitig und unabhängig voneinander durch K. Hallmann und A. Inhelder eine eingehende Bearbeitung gefunden. K. Hallmann [3]) bezeichnet sie als einfach und schnell und empfiehlt ihre Beibehaltung trotz der Unreinheit des gefällten Antimons, welche durch Korrektur (siehe S. 177) behoben oder durch Lösen in konz. H_2SO_4 und Titration mit Bromat umgangen werden könne. A. Inhelder [4]) erhält aus dem stationären Elektrolyt zinnfreies Antimon, das bei Mengen von 0,1—0,2 g ein konstantes Uebergewicht von 3% aufweist. Durch Rotation der Scheibenanode wird die Fällungszeit nicht wesentlich verkürzt [5]).

Es sind auch andere Elektrolyte, die zur Antimonfällung geeignet sind, zur genannten Trennung herangezogen worden.

So benutzt H. J. S. Sand eine schwefelsaure Lösung (siehe die Antimonfällung Nr. 1, Tabelle 45, S. 180), welche A. Fischer und K. Hallmann durch Zusatz von Monochloressigsäure zu verbessern glaubten [6]), H. Wölbling, W. D. Treadwell, E. P. Schoch und D. J. Brown und A. J. Engelenburg verwenden salzsaure Lösungen [7]). Von diesen Autoren verwendet ersterer einen Elektrolyt

[1]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse, 6. Aufl. 1920, S. 264.

[2]) Zinnsulfid ist in schwefelwasserstoffhaltiger Flüssigkeit nicht ganz unlöslich.

[3]) Dissertation Aachen 1911.

[4]) Dissertation Zürich 1911.

[5]) W. D. Treadwell, op. cit. S. 184.

[6]) Jon, 1, 366 (1909).

[7]) Lit.-Angaben siehe S. 175.

mit 25 % HCl unter portionenweisem Zusatz von 1—2 g Hydrazinhydrochlorid. Bei einem anfänglichen Kathodenpotential von 0,55 Volt wird mit 0,6 Amp., später bei 0,65 Volt, schließlich mit weniger als 0,1 Amp. elektrolysiert. 0,2 g Sb werden in 1½—2 Stunden gefällt, Apparatur und Elektroden sind diejenigen von A. Fischer (siehe auch Tabelle 45, Nr. 4, S. 180). Zahlenangaben über den Erfolg der Trennung werden nicht gemacht.

W. D. Treadwell wählt für die Trennung ebenfalls eine höhere Salzsäurekonzentration (30 ccm konz. HCl auf 100 ccm Volumen), höhere Temperatur (70° C) und niedrigere Spannung (0,9—1,1 Volt) als bei der Einzelbestimmung (Nr. 5, Tabelle 45, S. 180). Von 0,0558 g Sb, welches als Tartrat vorliegt, werden 0,0550 g neben 0,3 g $SnCl_2$ gefällt. An Stelle der Salzsäure kann auch die gleiche Menge Eisessig treten. Die Fällungen sind nicht ganz vollständig, der Niederschlag in seinen letzten Anteilen schwammig und seine Reinheit fraglich. Man löst ihn daher zweckmäßig in konzentrierter Schwefelsäure und bestimmt das Antimon titrimetrisch.

Die ersten, welche die Trennung Antimon-Zinn ganz aus salzsaurer Lösung durchführen, sind Schoch und Brown (c), da sie nicht nur Antimon (Nr. 7, Tabelle 45, S. 180), sondern auch Zinn aus salzsaurer Lösung fällen (S. 189). Sie trennen Mengen von 0,2 bis 0,4 g Sb und 0,3—0,65 g Sn, welche als Chloride vorliegen und durch Zusatz von 15 ccm HCl vor Hydrolyse geschützt werden. Unter Zugabe von 4 g Hydroxylaminhydrochlorid wird bei 50° C und einem Kathodenpotential von 0,40 Volt bis zu einem konstanten Stromstärkeminimum elektrolysiert. Die Resultate sind für das Zinn ungünstiger wie für das Antimon.

A. J. Engelenburg (d) hat die Arbeitsweise der amerikanischen Autoren geprüft. Sie fällt das Antimon aus dem Salzgemisch wie bei der Einzelfällung, wählt jedoch die Zusammensetzung des Elektrolyten gleich derjenigen von Schoch und Brown. Aus derselben Lösung wird alsdann das Zinn bei 35° mit 1,5 Amp. abgeschieden. Bei Mengen von 0,09—0,4 g Sb und 0,18—0,35 g Sn, gemischt im Verhältnis 10 : 90, 20 : 80 und 60 : 40, fällt sie ersteres in 20—30 Minuten und letzteres in 25—40 Minuten und zwar direkt auf die Antimonkathode.

Die Trennung ist deshalb möglich, weil die Zinnabscheidung erst oberhalb eines Kathodenpotentials von 0,5 Volt gegen die Kalomelelektrode einsetzt, während Antimon am besten bei 0,28 bis 0,35 Volt abgeschieden wird.

Das Abscheidungspotential des Zinns erhöht sich nach Engelenburg auf 0,85 Volt bei Zusatz von 4 statt 2 g des Hydroxylaminsalzes. Die zahlreichen Belege der ausgeführten Trennungen lassen diese als die beste der erwähnten Arbeitsweisen erkennen. Verfasser hat in gemeinsamer Arbeit mit L. Toussaint diese Versuche in großer Zahl wiederholt und ist zu durchwegs guten Resultaten, sogar bei Verhältnissen Sb : Sn = 1 : 100 (2 mg : 0,2 g) gelangt [1]).

Antimon-Arsen. Die Trennung des Antimons von Arsen setzt nach Classen [2]) die Fünfwertigkeit des letzteren Metalls voraus und gelingt im übrigen unter den für die Antimonbestimmung aus Sulfosalzlösungen gültigen Bedingungen.

Nach Langness gelingt diese Trennung in kurzer Zeit unter derselben Voraussetzung durch Elektrolyse des Natriumsulfantimonits mit einer Spannung von 4 Volt bei 6 Amp. Stromstärke. Der heiße Elektrolyt enthält in einem Volumen von 70 ccm 15 ccm Natriumsulfidlösung (1,8) und 3 g Cyankalium.

Die Trennung Sb-Sn läßt sich aus salzsaurem Bad auch nach vorhergehender Destillation des *Arsens* als $AsCl_3$ durchführen, wenn Hydrazin hierbei als Reduktionsmittel angewandt wurde [2]).

Zinn.

Literatur.

(a) E. P. Schoch u. D. J. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1660 (1916).
(b) Anna J. Engelenburg, Zeitschr. f. analyt. Chem. **62**, 257 (1923).
(c) W. D. Treadwell, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 381 (1913).
(d) A. Jilek u. K. Lukas, Chemické Listy **16**, 723; Chem. Zentralbl. **1925** I. 1. 134.

Die Schnellbestimmung des Zinns läßt sich nach S. 182 u. f. sowohl aus oxalsaurer, salzsaurer wie Schwefelammoniumlösung vornehmen. Für die langsame Abscheidung dieses Metalls und seine Trennung von Arsen wurde von Lampén [3]) eine Lösung von Kaliumstannat in Kaliumhydroxyd vorgeschlagen. Dieselbe scheint jedoch nach Versuchen von A. Fischer wenig geeignet zu sein, da sich eine Bildung von Zinnsäure schwer vermeiden läßt. Letztere soll nach Lampén, falls sie während der Elektrolyse auftritt, filtriert, in Oxalsäure gelöst und dann besonders bestimmt werden.

[1]) A. Schleicher u. L. Toussaint, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

[2]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse, 1920, 6. Aufl., S. 265.

[3]) A. Lampén, Chem. Ind. **30**, 128 (1907).

Bedingungen für die schnelle Abscheidung des Zinns in Gegenwart anderer Metalle sind bisher nur wenige ermittelt worden. Es sei daher kurz nur das Verhalten der verschiedenen Metalle gegenüber der Zinnbestimmung überhaupt betrachtet.

Für den salzsauren Elektrolyt, welcher bisher nur zur Trennung Zinn-Cadmium verwendet wurde, gilt im allgemeinen wohl das gleiche wie bei den entsprechenden Fällen des Antimons.

1. Trennung des Zinns von Gruppe V.

Für die Bestimmung des Zinns in Gegenwart von *Alkalimetallen* sind die Schwefelammonium- und Oxalatlösung gleich geeignet. Bei ersterer ist zu beachten, daß eine zu große Menge von Alkalisulfid die Reduktion stark verzögert. Die *Erdalkalien* vertragen sich mit keinem der beiden Elektrolyte.

2. Trennung des Zinns von Gruppe IV.

Die Trennung des Zinns von *Chrom* und *Mangan* durch langsame Fällung gelingt nach Puschin[1]) ohne Schwierigkeit aus oxalsaurer Lösung in Gegenwart von Ammoniumoxalat.

Dieser Elektrolyt dürfte für eine schnelle Trennung gleichfalls geeignet sein.

Molybdän, Wolfram und *Vanadin* bilden mit Schwefelalkalien lösliche Sulfosalze. W. D. Treadwell (c) schlägt für die Zinnfällung die Schwefelnatrium-, A. Jilek und J. Lukas (d) auch die Schwefelkalilösung vor. Die mit Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzte salzsaure Zinn(IV)salzlösung erhält 5 g reinstes Na_2S und 15 ccm mit Kalilauge neutralisierte käufliche Natriumbisulfitlösung. Wolfram ist als Alkaliwolframat (etwa 1 g) zugegen. Als Elektrode dient das Winklersche Drahtnetz (Kathode) und ein Zylinder aus Platinfolie, welcher vielfach durchlöchert ist. Man arbeitet zweckmäßig bei 50—60° C mit einer Stromstärke von 1,7—0,5 Amp. entsprechend einer Spannung von 1,7—2,3 Volt, wie sie im Kurzschlußverfahren von zwei Edisonakkumulatoren geliefert werden. 0,1 g Zinn fallen, frei von Wolfram, aber nicht frei von Sulfid, bei rotierenden Elektroden in 1 Stunde; Molybdän darf nicht zugegen sein.

Jilek und Lukas verfahren wie folgt: Die schwefelalkalische Zinn- und Wolframlösung, enthaltend höchstens 0,5 g Sn und 0,15 g

[1]) N. Puschin, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 153 (1907); Chem. Zentralbl. 1907 I, 1755.

WO_3, versetzt man mit 2—4 g Seignettesalz gelöst in wenig Wasser und 5 ccm 20%iger KOH, oxydiert mit 5 ccm oder mehr 30%igem H_2O_2, kocht dessen Ueberschuß fort und setzt, falls eine Trübung entsteht, etwas Seignettesalz zu. Nach Zugabe von 1 g K_2HPO_4 elektrolysiert man die 150 ccm betragende Lösung in der Schale bei rotierender Anode (800 Umdrehungen), 60—70°, 8—10 Volt und mit 3 Amp. — Auch hier ist die Trennung von Molybdän nicht möglich, da es mitgefällt wird. *Vanadin* läßt sich ebenfalls so nicht von Zinn trennen.

Auch aus der Schwefelammoniumlösung kann nach Treadwells Angaben gefällt werden, doch ist die Schwefelnatriumlösung vorzuziehen.

Für die elektrolytische Trennung des Zinns von *Blei* fehlen praktische Vorschläge.

3. Trennung des Zinns von Gruppe III.

Die langsame Trennung des Zinns von *Eisen*, *Nickel* und *Kobalt* gelingt nach Puschin[1]) aus oxalsaurer Ammoniumoxalatlösung. Das Eisen muß als Eisen(II)salz vorliegen. Das Eisen(II)oxalat ist nämlich in Oxalsäure schwer löslich und bleibt während der Elektrolyse als Bodenkörper im Becherglase liegen. Eine kleine Menge gelösten Eisendoppelsalzes wird nicht zu Metall reduziert.

Die Bedingungen für die schnelle Fällung des Zinns bei Gegenwart der Metalle dieser Gruppe sind noch zu ermitteln.

4. Trennung des Zinns von Gruppe II.

Die Trennung des Zinns von Cadmium haben Schoch und Brown (a) durchgeführt[2]); ihr Verfahren wurde von Engelenburg (b) bestätigt. Unter Verwendung der Sand oder Fischerschen Elektroden und Apparatur gelingt die Zinnfällung aus dem salzsauren Elektrolyt (Vol. 200 ccm), der genügend freie Säure enthält, um Hydrolyse zu vermeiden, sowie außerdem 2 g Hydroxylaminhydrochlorid. Bei 70° C wird mit 1,5 Amp. so lange elektrolysiert, bis das Kathodenpotential 0,70 Volt erreicht hat, alsdann wird die Stromstärke bis zu einem konstanten Restwert reduziert. Auf die nach dem Wägen wieder in das Bad zurückgegebene Elektrode wird nun mit 1 Amp. das Cadmium in 50—60 Minuten gefällt. Engelenburg erwärmt den Elektrolyten für die Zinnfällung auf 35°, für die Cadmiumfällung

[1]) N. Puschin und R. Trechcinski, Journ. russ. physikal.-chem. Ges. 37, 828 (1905); Chem. Zentralbl. 1906 I, 401; N. Puschin, Journ. russ. physikal.-chem. Ges. 38, 764 (1906); Chem. Zentralbl. 1907 I, 305, 1755.

[2]) Siehe auch D. J. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 582 (1926).

auf 70—75° und schlägt letzteres Metall auf eine frische Kathode nieder.

Da *Zink* aus dem salzsauren Elektrolyten erst bei höherer Stromdichte fällt, ist auch seine Trennung von Zinn möglich. Man fällt das Zinn wie S. 189 beschrieben (Engelenburg).

5. *Trennung des Zinns von Gruppe I.*

Hier ist nur die Trennung des Zinns von Arsen zu erwähnen, da die übrigen Kombinationen schon an anderen Stellen abgehandelt sind. Der Vorschlag von Lampén zu dieser Trennung ist bereits auf Seite 335 besprochen worden. Man kann aber auch das Arsen zuvor durch Destillation abscheiden und im Rückstand nach teilweiser Neutralisation überschüssiger Salzsäure wie S. 189 fällen (siehe S. 335).

Gruppe II.

Cadmium.

Literatur.

(a) D. S. Ashbrook, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1283 (1904); Chem. Zentralblatt **1904** II, 1761.
(b) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London **91**, 373 (1907); Chem. Zentralbl. 1907 I, 1460.
(c) Mary E. Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1865 (1908).
(d) W. D. Treadwell und K. S. Guiterman, Zeitschr. f. anal. Chem. **52**, 468 (1913).
(e) G. Spacu, Bulet. Societăt de Stiinte di Cluj **2**, 23 (1924); Chem. Zentralblatt **1924** 1, 2, 1696.
(f) Anna J. Engelenburg, Zeitschr. f. anal. Chem. **62**, 257 (1923).

Für die Cadmiumbestimmung kamen nach S. 194 folgende Elektrolyte in Betracht: die schwefelsaure, salzsaure und essigsaure Lösung, sowie die Kaliumcyanid- und alkalische Tartratlösung. Das Cyankaliumdoppelsalz ergibt stets gute Niederschläge, die schwefelsaure Lösung unter den S. 195 angegebenen Vorsichtsmaßregeln, die essigsaure Lösung hingegen nur bei Potentialbegrenzung, während die Tartratlösung sehr umständlich in der Anwendung ist.

Für die Trennungen des Cadmiums sind daher die ersten vier Lösungen zu bevorzugen und ist nur ausnahmsweise der letzte Elektrolyt heranzuziehen. Betreffs der Trennung aus salzsaurer Lösung, namentlich von den elektronegativeren Metallen, liegen nur für Zink Erfahrungen vor. Zu Trennungen ist außerdem die phosphorsaure Lösung benutzt worden, doch nimmt das Metall etwas Phosphor auf.

1. *Trennung des Cadmiums von Gruppe V.*

Das Verhalten der *Alkalimetalle* bei der Cadmiumbestimmung ist nicht besonders untersucht worden. Aus chemischen Gründen sind in der schwefelsauren Lösung größere Mengen Kaliumsalze zu vermeiden, da sonst Kaliumsulfat auskristallisieren würde.

Cadmium-Barium, Calcium und *Strontium.* Die Trennung des Cadmiums von diesen Metallen ist ebensowenig untersucht. Mit Rücksicht auf die Löslichkeit der Salze dieser Metalle dürfte nur die essigsaure Lösung für die Trennung Verwendung finden. M. E. Holmes und M. V. Dover[1]) fällen Cadmium, welches als Sulfat vorliegt, in Gegenwart von Erdalkaliacetat, -formiat und -laktat.

Cadmium-Aluminium und *Magnesium.* Ashbrook bewirkt die schnelle Trennung des Cadmiums von Aluminium und Magnesium in schwefelsaurer Lösung unter Befolgung folgender Bedingungen:

Tabelle 108.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cd in g	anwes. Al bzw. Mg in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
								Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	S_3	600 bis 800	0,3 als $CdSO_4$	0,25 als $Al_2(SO_4)_3$ bzw. $MgSO_4$	125	1 ccm H_2SO_4 (1,83)	5	5	—	heiß	10	Ashbrook (a)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Cd	gef. Cd	Diff. mg	anwes. Al bzw. Mg	Analytiker
	0,2727	0,2728	+ 0,1	0,25 Al	Ashbrook
	0,2727	0,2728	+ 0,1	0,25 Mg	Ashbrook

Das abgeschiedene Cadmium ist nach Aussage Ashbrooks „etwas schwammig, aber festhaftend". Diese Bedingungen sind demnach nicht zu empfehlen.

M. E. Holmes (c) fällt mit nur 0,4—0,5 Amp. bei 3 Volt in 45 Minuten in der Schale gegenüber der rotierenden Tiegelanode. Aus dem essigsauren Elektrolyten (1 g Ammonacetat, 1 ccm Essig-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1251 (1910).

säure [1:3]) erfolgt die Fällung aus dem heißen Bade mit 0,3 Amp. und 2,5—3 Volt, doch ist in diesem Falle das Metall gröber kristallin als aus dem schwefelsauren Bade.

Nach den in Tabelle 50 Nr. 6 (S. 200) enthaltenen Angaben läßt sich Cadmium aller Wahrscheinlichkeit nach als dichtes Metall von Aluminium und Magnesium trennen.

2. *Trennung des Cadmiums von Gruppe IV.*

Ueber die Trennung des Cadmiums von *Uran, Vanadin, Niob* und *Tantal* ist nichts bekannt, während die Trennung von *Molybdän* und *Wolfram* durch langsame Fällung in der Kaliumcyanidlösung vorgenommen werden kann.

Liegt Wolfram, wie zumeist der Fall, als Wolframat vor, so kann man wie aus ammoniakalischem Elektrolyten fällen. W. D. Treadwell[1]) benutzt dazu die Schale und die rotierende Scheibenanode und fällt 0,2 g Cd neben 0,3 g Na_2WO_4 aus einem Bade, welches in 90 ccm Volumen 4 g Ammonsulfat und 20 ccm konz. Ammoniak enthält. Badspannung 2,6 Volt geliefert von 2 Edisonzellen, Stromstärke 0,7—0,2 Amp., Dauer 30 Minuten.

Cadmium-Chrom, Mangan und *Blei.* Die Trennung des Cadmiums von Blei besteht darin, daß man zuerst das Blei als Superoxyd abscheidet (vgl. S. 366).

Von Chrom und Mangan ist das Cadmium ebenfalls von Ashbrook schnellelektrolytisch getrennt worden. Die phosphorsaure Lösung führte bei beiden Metallen zum Ziel, während die schwefelsaure Lösung bei Gegenwart von Chrom auch bei Anwendung geringer Stromstärken (Holmes) nur eine unvollständige Reduktion des Cadmiums zuließ. Ebenso verhielt sich der essigsaure Elektrolyt (Holmes). Für die Trennung von Mangan erwies sich dagegen der ameisensaure Elektrolyt als vorteilhaft. Holmes verwendet dazu 5 ccm Ameisensäure und 0,4 Amp. bei 2,5—3 Volt während 1 Stunde.

Fällt man nach Treadwell aus bisulfathaltigem stationärem Elektrolyt, so gelingt die Trennung von Aluminium, Chrom und Mangan. Durch Zusatz von Hydrazinsulfat (0,5—1,0 g) kann man nach demselben Autor[2]) die depolarisierende Wirkung von Eisen und wenig Chrom aufheben, sowie die anodische Abscheidung des Mangans verhindern.

---

[1]) Op. cit. S. 191.
[2]) Op. cit. S. 188.

Die in phosphorsaurer Lösung einzuhaltenden Bedingungen sind in Tabelle 109 enthalten.

Tabelle 109.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Touren-zahl	angew. Cd in g	anwes. Cr od. Mn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
								Klemmen-spannung	Kathoden-potential			
1	S_3	600 bis 800	0,4 als $CdSO_4$	0,25 Cr als $Cr_2(SO_4)_3$	125	10 ccm H_3PO_4 (1,083) 50 ccm Na_2HPO_4-Lösung 10%ig	5	7	—	heiß	10	Ashbrook (a)
2	S_3	600 bis 800	0,4 als $CdSO_4$	0,25 Mn als $MnSO_4$	125	10 ccm H_3PO_4 (1,083) 50 ccm Na_2HPO_4-Lösung 10%ig	5	7	—	heiß	10	Ashbrook (a)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Cd	gef. Cd	Diff. mg	anwes. Cr oder Mn	Analytiker
1	0,3600	0,3603	+ 0,3	0,25 Cr	Ashbrook
2	0,3600	0,3600	+ 0.0	0,25 Mn	Ashbrook
	0,3600	0.3599	− 0.1	0,25 Mn	Ashbrook

3. Trennung des Cadmiums von Gruppe III.

Nach Ashbrook wird *Kobalt* bei der schnellen Trennung des Cadmiums mit diesem Metall zusammen reduziert, nach Holmes (c) gelingt jedoch die Trennung bei Verwendung schwacher Ströme (0,4 Amp.) in 45 Minuten. G. Spacu (e) verwendet zur Schnelltrennung den cyankalischen Elektrolyt, wie ihn schon A. L. Davison[1]) für die langsame Fällung vorschlug. Die mit 1 ccm 30%iger KCN-Lösung versetzte, 150 ccm betragende Lösung der komplexen Cyanide von Cadmium und dreiwertigem Kobalt wird bei 62—65°, jedenfalls nicht weniger als 50° C, mit 2,3—2,4 Amp. bei 3,6—4 Volt und 500—700 Touren elektrolysiert. Die Abweichungen von den berechneten Werten betragen —0,1 bis +0,12%, was auf einen noch vorhandenen geringen Ueberschuß an KCN zurückgeführt wird. Ob bei

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1286 (1905).

diesen mittleren Stromstärken die Platinelektroden nicht mehr angegriffen werden, welche Form diese besitzen und wie lange die Fällung dauert, geht aus dem Referat nicht hervor.

Nickel und *Eisen* verhalten sich sowohl in schwefelsaurer wie phosphorsaurer Lösung wie Mangan, so daß die Trennung unter den in Tabelle 109 angegebenen Bedingungen möglich ist. In schwefelsaurer Lösung erhielt Ashbrook die in Tabelle 110 angegebenen Werte.

Tabelle 110.
Analysendaten.

Nr.	angew. Cd	gef. Cd	Diff. mg	anwes. Ni oder Fe	Analytiker u. Literaturzeichen
1	0,3032	0,3031	−0,1	0,25 Fe	Ashbrook (a)
2	0,2727	0,2726	−0,1	0,25 Ni	

Von *Nickel* ist ebenfalls mit geringer Stromstärke (0,3 Amp.) aus dem schwefelsauren Elektrolyt die Trennung möglich, dagegen nicht von *Eisen*. Für letzteres empfiehlt sich entweder obige Arbeitsweise oder aber die Verwendung des Cyanidkomplexes nach A. L. Davison [1]). Sie trennt etwa 0,26 g Cd von etwa 0,25 g Fe in 25 Minuten unter Benutzung der Schale und der 700 Touren machenden Spiralanode unter Aufwendung von 5 Amp./qdm und 5 Volt aus dem heißen, mit 12 g KCN und 2 g NaOH versetzten Bade. Bei der langsamen Fällung nach dieser Methode beobachtete W. D. Treadwell [2]) Spuren von Eisen im Niederschlag.

4. Trennung des Cadmiums von Gruppe II.

Cadmium-Zink. Cadmium und Zink kommen in Mineralien sowie Hütten- und chemischen Produkten so häufig gemeinsam vor, daß deren elektrolytische Trennung großes Interesse verdient. In der Tat ist eine große Zahl von Vorschlägen für diese Trennung gemacht worden. Folgende Elektrolyte sind dazu verwandt worden:

1. Schwefelsäure, 2. Essigsäure, 3. Oxalsäure, 4. Phosphorsäure, 5. Kaliumcyanid und 6. Salzsäure.

Von diesen Elektrolyten verdienen die schwefelsauren, salzsauren und die essigsauren Lösungen im Hinblick auf die Einfachheit ihrer

---

[1]) loc. cit.

[2]) op. cit.

Herstellung und Benutzung besondere Beachtung. Außerdem ermöglichen sie eine Trennung beider Metalle in relativ kurzer Zeit.

Die Trennung des Cadmiums von Zink in der Lösung der Kaliumcyanid- und Ammoniumoxalatdoppelsalze ist mit derjenigen des Antimons von Zinn aus der Lösung der Sulfosalze vergleichbar und beruht wie diese auf der verschieden starken Komplexität der benutzten Metallsalze. Wegen dieser Analogie steht zu erwarten, daß die Trennung des Cadmiums von Zink in den genannten Lösungen selbst bei bewegtem Elektrolyten nur bei Wahl eines Temperaturoptimums in kurzer Zeit zu beenden ist (siehe S. 47). Eine Bestätigung dieser Erwartung ist bisher jedoch nicht erfolgt.

Die langsame Trennung des Cadmiums von Zink in rein schwefelsaurer Lösung ist kürzlich von A. Beyer [1]) genau untersucht worden.

Nach Beyer hängt das Gelingen dieser Trennung von dem Gehalt des Bades an freier Schwefelsäure, der angewandten Stromstärke, dem Verhältnis des Zinks zum Cadmium, sowie vor allem von der Oberflächenbeschaffenheit des ausgeschiedenen Cadmiums selbst ab.

Das Cadmium muß gegen Ende der Trennung rauh sein, damit alsdann eine schwache Wasserstoffentwicklung unterhalb dem zur Zinkabscheidung erforderlichen Potential einsetzen kann (vgl. S. 40). Solange noch genügend Cadmium in Lösung ist, darf die Stromstärke 0,1 Amp. nicht überschreiten, da das Cadmium anfänglich außerordentlich glatt abgeschieden wird und so eine Reduktion von Zink mit dem Cadmium möglich wäre. Mit dem abnehmenden Gehalt des Elektrolyten an Cadmium wird dieses erfahrungsgemäß immer rauher abgeschieden, so daß man die Stromstärke nach und nach bis 0,5 Amp. erhöhen kann, ohne eine Zinkabscheidung befürchten zu müssen. Das Erhöhen der Stromstärke ist jedoch auch notwendig, um die letzten Mengen des Cadmiums aus der Lösung zu entfernen.

Diese ganze Arbeitsweise setzt voraus, daß das Gewicht des anwesenden Zinks nicht größer als dasjenige des Cadmiums ist bei einer Konzentration des letzteren von 0,1 g auf 110 ccm. Der Elektrolyt ist 0,1—1,0 normal an Schwefelsäure. Ueber den Einfluß der Temperatur ist nichts gesagt.

Die von Beyer aufgestellten Forderungen zeigen die beschränkte

[1]) A. Beyer, Dissertation, Dresden 1906; vgl. F. Foerster, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 208 (1908).

Anwendbarkeit der von ihm benutzten Methode[1]. Unter den Bedingungen der Schnellfällung bei Beobachtung des Kathodenpotentials und bei höherer Temperatur (vgl. Fällung des Cadmiums und Zinks S. 195 und 206) dürfte die Trennung in der schwefelsauren Lösung weit einfacher und sicherer zu bewirken sein. Dies ist ebenfalls noch nicht bestätigt worden, es erfolgten vielmehr andere Vorschläge.

Eine Schnellfällung hat Holmes (c) aus dem schwefelsauren Bade an rotierender Tiegelanode und Schalenkathode (Fassungsvermögen 200 ccm) herbeigeführt. Auch sie trennt nur gleiche Mengen, 0,2 g, der beiden Metalle, welche als Sulfate vorliegen und deren Lösung 1 ccm H_2SO_4 (1,09) zugesetzt wird. Die Fällung erfolgt mit 0,4 Amp. bei 2,75—3 Volt in 45 Minuten.

Nach der Fällungsweise von W. D. Treadwell und K. S. Guiterman (d) lassen sich 0,04—0,2 g Cd von der 50fachen Zinkmenge an Schale und rotierender Scheibe oder Netzanode und rasch rotierender Zylinderkathode bei einer Badspannung von 2,5—2,6 Volt bei Zimmertemperatur trennen. Unter Aufwand von nur 0,4—0,05 Amp. werden 0,2 g Cd in 30—60 Minuten gefällt. Die Dauer der Cadmiumfällung ist von der Zinkmenge abhängig; je größer diese, umso größer ist auch jene. Auf dem Netz erhält man ungleichmäßig verteilte Niederschläge, weshalb der glatte Zylinder vorzuziehen ist.

Wie bei der Einzelfällung, so lassen sich auch hier als Stromquelle zwei Edisonzellen verwenden. Die Hauptbedingung für die Trennung ist jedoch die Acidität des Bades und die Anwendung reiner Sulfatlösung. Man säuert die neutralen Sulfate mit 5 g Kaliumbisulfat an.

Sand hat die Trennung des Cadmiums von Zink in essigsaurer Lösung durchgeprüft. Die Potentialdifferenz der Kathode gegen die Hilfselektrode beträgt 1,15—1,20 Volt, die Temperatur liegt zwischen 30 und 37°. Im übrigen gelten für die Trennung folgende Angaben (siehe Tabelle 111, S. 345).

Das Zink läßt sich in der von Cadmium befreiten Lösung ohne Veränderung des Elektrolyten nach Nr. 4 oder 8, Tabelle 54 (S. 210) mit 3—4 Amp. bei 4,3—4,5 Volt in 20 Minuten abscheiden.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur hat Sand, wie zu erwarten, gefunden, daß bei niederer Temperatur zinkhaltiges Cadmium

[1]) Ueber andere langsame elektroanalytische Verfahren zur Trennung des Cadmiums von Zink vgl. u. a. H. Nissenson, „Die chemische Analyse" 1907. Bd. II, S. 89, 90 und 91.

resultiert (vgl. S. 209). Die von ihm geäußerte Vermutung, daß der Zinkgehalt des Cadmiums alsdann mit einer rauhen Beschaffenheit des Metalls korrespondiere, steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Beyer und dem Wesen der Ueberspannung und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 111.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Cd in g	anwes. Zn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1*)	NN	600 bis 800	0,08 als $CdSO_4$	0,5 als $ZnSO_4$	85	2 ccm H_2SO_4 konz. 3 1/3 g NaOH 1 ccm Eisessig	2 bis 0,8 bzw. 2,4 bis 1	2,7 bzw. 3 bis 2,6	1,15 bis 1,2	kalt bzw. 30°	11 bzw. 12	Sand (b)
2*)	NN	600 bis 800	0,08 als $CdSO_4$	0,25 als $ZnSO_4$	85	2 ccm konz. H_2SO_4 4 g NaOH 1 g NH_4-Acetat 1 1/2 ccm Eisessig	2 bis 0,5 bzw. 1,2 bis 0,3	— 3 bis 2,6	1,15 bis 1,2	35 bzw. 37°	12	Sand (b)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Cd	gef. Cd	Diff. mg	anwes. Zn	gef. Zn	Diff. mg	Analytiker
1*)	0,0777	0,0778	+ 0,1	0,4943	0,4938	— 0,5	Sand
	0,0777	0,0770	— 0,7	0,4943	0,4958	+ 1,5	
2*)	0,0777	0,0770	— 0,7	0,2514	nicht bestimmt	—	
	0,0777	0,0775	— 0,2	0,2514		—	

*) Empfehlenswerte Methode.

Nach W. D. Treadwell[1]) gelingt die Trennung aus der mit 5 ccm Essigsäure und 5 g Natriumacetat versetzten Sulfat- oder Chloridlösung mit zwei durch das Bad kurz geschlossenen Edisonzellen, also ganz ohne Meßinstrumente. 0,1 g Cd werden in etwa 30 Minuten gefällt.

Handelt es sich um die Trennung kleiner Mengen Cadmium von Zinkmengen unter 1 g, so fällt man am besten nach Classen[1]) aus nicht bewegtem oxalsaurem Elektrolyt.

[1]) op. cit. S. 189.

[1]) op. cit. S. 250.

Man kann aber auch, einem anderen Vorschlage Treadwells[1]) folgend, aus der ammoniakalischen Lösung fällen. Man setzt zur Lösung der beiden Nitrate 1 g NH_4NO_3, 4 g $(NH_4)_2SO_4$, 15 ccm konz. Ammoniak und verdünnt auf etwa 100 ccm. Die Fällung erfolgt aus der 50° warmen Lösung auf die rotierende Netzkathode mit 0,4—0,2 Amp. Bis 0,1 g Cd werden in 20—30 Minuten gefällt. — Durch den Zusatz des Nitrates wird die Ueberspannung des Wasserstoffs am Cadmium fast vernichtet, so daß dessen Abscheidung zwischen die der beiden Metalle fällt.

Aus der salzsauren Lösung endlich erfolgt die Trennung wie im Falle der Trennung Zinn-Zink. Die 10 ccm konz. Salzsäure haltende Lösung wird wie bei der Cadmiumfällung mit 1 Amp. während 40 bis 60 Minuten gefällt (siehe S. 198). Engelenburg neutralisiert alsdann mit Natronlauge, nicht Ammoniak, und fällt das Zink mit 2, später 6—8 Amp. (s. S. 208).

5. *Trennung des Cadmiums von Gruppe I.*

Von einigen Metallen dieser Gruppe kann das Cadmium so getrennt werden, daß dasselbe zuerst abgeschieden wird. Naturgemäß erfordert dies geeignete Komplexbildner.

So ist für die langsam verlaufende Trennung des Cadmiums von *Kupfer*, *Arsen* und *Osmium* die Cyankaliumlösung mit Erfolg benutzt worden, für diejenige von *Antimon* eine ammoniakalische Tartratlösung. W. D. Treadwell[2]) trennt von fünfwertigem Arsen aus dem rasch bewegten ammoniakalischen Bade. Lösungen mit bis zu 0,3 g Cd erhalten Zusätze, so daß sie 3—4 Volumenprozente $(NH_4)_2SO_4$ und 20% konz. Ammoniak enthalten, und werden an zwei Edisonzellen elektrolysiert, d. h. also bei 2,4—2,6 Volt, 60°, 500—600 Touren pro Minute, 1,0—0,2 Amp. Stromstärke während 30 Minuten. Als Elektroden dienen Schale oder Zylinderkathode. 0,5 g K_3AsO_4 stören nicht.

Ueber die Trennung von *Platin* und *Palladium* ist nichts bekannt (vgl. auch S. 320 und 338). Die Trennung von Gold ist S. 318 erwähnt.

Zink.

Literatur.

(a) L. H. Ingham, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1269 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 1758.
(b) J. H. Buckminster und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1471 (1910).

[1]) op. cit. S. 190.
[2]) op. cit. S. 191.

(c) A. K. Balls und C. C. Mc Donnell, Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 26; durch Chem. Zentralbl. **1915** I, 1019.
(d) K. Breisch, Zeitschr. f. anal. Chem. **64**, 13 (1924).

Für die schnelle Bestimmung des Zinks konnten S. 205 die schwefelsaure, die essigsaure und die Alkalizinkatlösung empfohlen werden. Die Kaliumcyanidlösung liefert unsichere Resultate, wird also auch bei Trennungen tunlichst zu vermeiden sein.

1. Trennung des Zinks von Gruppe V.

Bei der Trennung des Zinks von *Kalium* in schwefelsaurer Lösung sind größere Mengen des letzteren Metalls zu vermeiden, da Kaliumsulfat als schwerlösliches Salz während der Elektrolyse ausgeschieden werden kann.

Die Trennung von den *alkalischen Erden* kann nur in essigsaurer Lösung vorgenommen werden, während *Magnesium* in schwefelsaurer und essigsaurer, *Aluminium* in sämtlichen obengenannten Lösungen zugegen sein kann.

Bei Gegenwart von Aluminium besitzt das aus Alkalihydroxyd gefällte Zink nach A. Sturm[1]) einen besonders schönen Glanz. Aluminium ließ sich in dem Metall nicht nachweisen, ist jedoch in sehr kleiner Menge darin als vorhanden anzunehmen. Ueber die Trennung Zink neben Aluminium und Eisen siehe später.

2. Trennung des Zinks von Gruppe IV.

Ueber die Trennung des Zinks von den seltenen Metallen dieser Gruppe ist nichts bekannt.

Wie bei Cadmium könnte man die Kaliumcyanidlösung zur Trennung des Zinks von *Molybdän* und *Wolfram* empfehlen (siehe auch bei Trennung Zink-Arsen, S. 351). Von *Mangan. Chrom* und *Uran* läßt sich das Zink voraussichtlich in schwefelsaurer Lösung trennen. Bezüglich der Trennung des Zinks von Blei sei auf S. 366 verwiesen.

3. Trennung des Zinks von Gruppe III.

Die elektrolytische Trennung des Zinks von den Metallen dieser Gruppe ist eine ebenso wichtige wie schwierige Aufgabe.

Zink läßt sich im Gegensatz zu Nickel, Kobalt und Eisen nach S. 205 aus saurer Lösung infolge der hohen Ueberspannung der Wasser-

---

[1]) A. Sturm. Dissertation. Aachen 1904.

stoffentwicklung an diesem Metall quantitativ ausfällen, ist jedoch um etwa 0,3—0,5 Volt elektronegativer als die Metalle der Eisengruppe. Eine Trennung des Zinks von diesen Metallen in saurer Lösung wäre demnach nur dadurch möglich, daß letztere vor dem Zink abgeschieden würden, was jedoch infolge der geringen Ueberspannung des Wasserstoffes an Eisen, Nickel und Kobalt ohne Zuhilfenahme von Quecksilberkathoden bis jetzt quantitativ nicht gelungen ist.

Saure Lösungen kommen demnach für eine Trennung des Zinks von Gruppe III nicht in Frage.

Man ist daher auf Komplexsalzlösungen angewiesen, von deren geschickter Wahl und Anwendung das Gelingen der Trennungen abhängen wird.

Man kann hierbei zwei Wege einschlagen. Entweder macht man *Eisen, Nickel* oder *Kobalt* so stark, Zink hingegen so schwach komplex, daß nur letzteres abgeschieden wird, oder aber umgekehrt, so daß Zink in Lösung bleibt und jene Metalle reduziert werden. Die letztgenannte Methode ist unter Nickel-Zink (S. 360) beschrieben.

Zink-Nickel. Nach Vortmann[1]) läßt sich Zink von Nickel aus einer alkalischen Seignettesalzlösung mit einer Stromstärke von 0,3 bis 0,6 Amp. auf 100 qcm Kathodenfläche bei 2,1 Volt Spannung trennen.

Der Elektrolyt enthält auf je 0,2 g der Metalle 5—6 g Kaliumnatriumtartrat bei einem Volumen von 120 ccm. Die Trennung ist in $2^1/_2$—$3^1/_2$ Stunden bei Zimmertemperatur vollendet. Das Nickel wird aus der von Zink befreiten Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Zusatz von Ammoniak nach S. 229 bestimmt.

Für die schnelle Trennung des Zinks nach dieser Methode geben Buckminster und Smith (b) eines von mehreren Analysenresultaten an. Sie fällen auf eine Platintiegelkathode gegenüber einer rotierenden flachen Platinspiralanode mit $ND_{100} = 0,3$ Amp. bei 2,4 Volt Spannung. Der alkalische Tartratelektrolyt enthält 1 g Seignettesalz, 0,1430 g Zn und 0,1386 g Ni als Sulfate und genügend Kalilauge, um die Hydroxyde zu fällen und wieder zu lösen. In 45 Minuten wurden 0,1433 g Zn gefällt. Weitere Angaben werden nicht gemacht.

Die Trennung des Zinks von Kobalt und Eisen haben die genannten Autoren nicht versucht.

Hält man die Vortmannschen Bedingungen bei Gegenwart von Kobalt und Eisen ein, so werden diese im Gegensatz zu dem

[1]) G. Vortmann. Monatsh. d. Chem. **14**, 536 (1893).

Nickel vor dem Zink reduziert, enthalten jedoch schließlich größere Mengen dieses Metalls.

Aus dem cyankalischen Elektrolyt gelang den amerikanischen Forschern die Trennung Zink von Nickel und Kobalt nicht, obgleich Zink einzeln vollständig (siehe S. 216), Nickel und Kobalt einzeln aber nicht gefällt wurden.

Zink-Eisen. Nach Paweck[1]) soll es möglich sein, Zink aus schwefelsaurer Lösung von kleinen Mengen Eisen durch langsame Fällung zu trennen. Welches die Grenze für die Eisenmenge ist und ob diese Methode auch zur schnellen Trennung von dem Eisen benutzt werden kann, ist noch zu ermitteln. Im Verein mit G. Lambris[2]) hat A. Fischer eine Trennung des Zinks von Eisen in schwefelsaurer und phosphorsaurer Lösung versucht, jedoch ohne Erfolg.

Es ist ferner von Jene[3]) vorgeschlagen worden, das Zink in der Alkalizinkatlösung bei Gegenwart suspendierten Eisenhydroxyds zu fällen. Man sollte jedoch die Trennung von Metallen bei Gegenwart suspendierter Niederschläge verwerfen. In diesem besonderen Falle ist übrigens eine Mitabscheidung von Eisen zu befürchten, wie Amberg[4]) dargetan hat und weitere Erfahrungen bestätigen. Außerdem hält das Eisenhydroxyd Zink zurück. Jene will hingegen gute und schnelle Resultate erhalten haben.

Vortmann[5]) hat die Trennung von Zink und Eisen in der Lösung der Cyankaliumdoppelsalze vorgenommen. Das als Eisen(II)ion anwesende Eisen wird durch Cyankalium in $K_4Fe(CN)_6$ übergeführt, aus dem Eisen nur schwer reduziert werden kann. Hollard und Bertiaux[6]) adoptieren dasselbe Verfahren und empfehlen für die praktische Anwendung das meist als Eisen(III)salz vorliegende Eisen durch schweflige Säure in Eisen(II)salz überzuführen. Außerdem setzen sie dem Elektrolyten noch Natriumsulfit hinzu und ersetzen das Natriumhydroxyd durch Natriumkarbonat.

Lambris hat im hiesigen Laboratorium das von Hollard und Bertiaux angegebene Verfahren mit Anwendung einer Schalenelektrode versucht und ist dabei auf Schwierigkeiten gestoßen. Bei einer

[1]) H. Paweck, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenw. **46**, 570 (1898).
[2]) Vgl. A. Fischer, Chem. Ztg. **31**, 25 (1907).
[3]) K. Jene, Chem. Ztg. **29**, 803 (1905).
[4]) R. Amberg, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 2489 (1903).
[5]) G. Vortmann, Monatsh. f. Chem. **14**, 546 (1893).
[6]) A. Hollard und L. Bertiaux, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**, 266 (1903); und A. Hollard und L. Bertiaux, ebenda [3] **31**, 900 (1904).

Stromstärke von nur 0,5 Amp. entstand während der Elektrolyse ein Niederschlag von Eisenhydroxyd, der Zink mit sich niederreißt, wodurch die Beendigung der Fällung sehr verzögert wird[1]. Nach Hollard enthält übrigens das Zink stets mehrere Milligramm Eisen, die eine Korrektion des Metallgewichts durch nachherige Titration der Metallauflösung mit Kaliumpermanganat erfordern.

Die Kaliumcyanidlösung ist demzufolge für die schnelle Trennung beider Metalle wenig geeignet.

Neuerdings beschreibt K. Breisch (d) ein ähnliches Verfahren, bei welchem er gute Resultate zu erzielen angibt. Die Lösung, welche neben Zink und Eisen auch Aluminium enthalten kann, wird durch rasches Zugießen einer ziemlich konzentrierten Kaliumhydroxydlösung alkalisch gemacht, so daß nur grauweißes Eisen(II)hydroxyd ungelöst bleibt, welches nun durch tropfenweise Zugabe einer Cyankaliumlösung, (2 g KCN in 10 ccm), ein Ueberschuß ist zu vermeiden, in Lösung gebracht wird. Liegt dreiwertiges Eisen vor, so reduziert man durch Zugießen einer Lösung von 5 g $Na_2SO_3, 7\,H_2O$ zu der auf etwa 80° C erwärmten Eisensalzlösung und erhitzt zum beginnenden Sieden weiter. Der bei der Elektrolyse an Silberdrahtnetzkathoden anodisch entstehende Eisen(III)komplex wird durch zweimaligen Zusatz von je 10 g Sulfit in 20 ccm heißen Wassers reduziert und so die kathodische Depolarisation des Wasserstoffs verhindert. Bei Aufwendung von $ND_{100} = 3$ Amp. genügt ein erster Zusatz zu Beginn der Elektrolyse, ein zweiter nach 25—30 Minuten. Die übrigen Bedingungen sind S. 214 erwähnt. Gefällt werden so 0,05 g Zn neben der gleichen oder dreifachen Menge Eisen und vier- bis zwanzigfachen Menge Aluminium.

Classen[2] schlägt vor, Zink und Eisen aus oxalsaurer Lösung zusammen abzuscheiden und nach dem Lösen der Legierung das Eisen zu titrieren. Dies Verfahren ist nach ihm jedoch nur zulässig, wenn der Zinkgehalt weniger als ein Drittel des Eisens beträgt, da sich bei größeren Zinkmengen die Legierung von einem gewissen Zeitpunkt an wieder löst unter gleichzeitiger Bildung von Eisenhydroxyd.

Neben diesen rein elektrischen Trennungsverfahren sind noch einige andere vorgeschlagen worden, welche darauf ausgehen, das Zink nicht in metallischer Form, sondern z. B. als Sulfid auszufällen, dann zu lösen und nun erst der Elektrolyse zu unterwerfen. Ebenso kann man natürlich auch Nickel, Kobalt und Eisen zunächst in nicht metallischer Form fällen und das Zink nach Filtration elektrolytisch

[1] A. Fischer und Lambris, bisher nicht veröffentlichte Versuche.
[2] A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 274.

bestimmen. Diese Arbeitsweise gehört jedoch nicht hierher, weshalb auf sie nur verwiesen wird.

5. Trennung des Zinks von Gruppe I.

Eine Trennung des Zinks von Gruppe I derart, daß Zink zuerst abgeschieden wird, kommt nur dem Arsen, Antimon und Zinn gegenüber in Frage.

Die schnelle Bestimmung des Zinks in Gegenwart dieser Metalle ist nur für das Arsen durchgeführt worden, und zwar in der Alkalizinkatlösung. Bedingung ist das Vorliegen des Arsens in der fünfwertigen Stufe, was man gegebenenfalls durch Zusatz von Natriumperoxyd bewirken kann. Gleichwohl bemerkt man das Auftreten deutlicher Mengen von Arsen als Arsenwasserstoff. Man fällt etwa 0,18 g Zn neben 1 g K_3AsO_4 aus rasch bewegtem Elektrolyten bei 3,2 bis 3,4 Volt Spannung mit 1 Amp. in 30 Minuten. Molybdate und Wolframate dürfen nicht zugegen sein; auch geht Phosphorsäure merklich mit in den Niederschlag (Treadwell[1]). Balls und Mc Donnell (c) bevorzugen KOH statt NaOH, welches leicht schwammige Niederschläge liefern soll, und setzen Glycerin und Alkohol dem Bade zu. Eventuell vorhandenes Blei wird mitgefällt, weshalb der Niederschlag in Salpetersäure gelöst, Pb elektrolytisch als Peroxyd niedergeschlagen und in Abzug gebracht wird. Das Arsen bestimmen sie im schwefelsauren, zinkfreien Elektrolyten jodometrisch.

Gruppe III.

Eisen.

Literatur.

(a) Lily Kollock und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1255 (1905); Chem. Zentralbl. **1905** II. 1284.
(b) A. Fischer, Chem. Ztg. **31**, 25 (1907).

Eine quantitative Abscheidung des Eisens läßt sich nach S. 220 bei Benutzung von Platinkathoden nur aus dem Ammoniumoxalatdoppelsalz ermöglichen. In schwefelsaurer Lösung ist eine Quecksilberkathode anzuwenden, die jedoch nur zur Entfernung von Eisen aus Metallösungen und nicht zu dessen Wägung verwendet werden sollte, es sei denn, man benutzt die starre Form derselben nach Paweck und Walther (siehe S. 224).

[1]) op. cit. S. 192.

1. Trennung des Eisens von Gruppe V.

Die schnelle Trennung des Eisens von den *Alkalimetallen* begegnet keinen Schwierigkeiten und kann unter den für die Eisenabscheidung (S. 220) angegebenen Bedingungen durchgeführt werden. *Calcium, Barium* und *Strontium* dürfen nicht zugegen sein, da sie schwer lösliche Oxalate bilden oder auch als Karbonate im Laufe der Reduktion gefällt werden. Kleinere Mengen *Magnesium* dürfen anwesend sein, da Magnesium ein lösliches Doppelsalz mit dem oxalsauren Ammonium bildet, das erst nach nahezu vollkommener Zersetzung des Ammoniumoxalates gespalten wird. Im übrigen verhält sich Magnesium wie Aluminium, weshalb die schnelle Trennung des Eisens von diesem Metall ebenso wie die von Aluminium zu bewerkstelligen ist (siehe den folgenden Abschnitt). Aehnlich verhält sich nach Classen[1]) *Beryllium*.

Eisen-Aluminium. Die Trennungsmethode für Eisen und Aluminium rührt von A. Classen[2]) her und beruht darauf, daß Aluminiumhydroxyd in einer Ammoniumoxalatlösung erst abgeschieden wird, nachdem die größte Menge des Ammoniumoxalats zersetzt ist. Man kann also anwesendes Eisensalz bis auf wenige Milligramme zu Metall reduzieren, ehe Aluminiumhydroxyd ausfällt.

Bedingung ist jedoch eine nicht zu hohe Temperatur und Stromstärke, da sonst schon nach viel kürzerer Zeit Hydroxyd ausgeschieden würde.

Will man daher die Trennung mit höherer Stromstärke vornehmen, so muß man die Bildung von Aluminiumhydroxyd auf irgend eine Weise einschränken, da dasselbe Eisen einschließt und der weiteren Reduktion entzieht. Es gelingt dies dadurch, daß man der Flüssigkeit während der Elektrolyse 3 ccm kalt gesättigte Oxalsäurelösung zugibt, und zwar so, daß alle 5 Minuten etwa 0,4 ccm hinzukommen. Die von A. Fischer in Gemeinschaft mit Fußgänger ermittelten Bedingungen für die Schnellmethode sind in Tabelle 112 enthalten.

Eine kleine Menge Aluminiumhydroxyd wird jedoch auch jetzt noch ausgefällt und haftet trotz der Elektrolytbewegung so fest an dem abgeschiedenen Eisen, daß dessen Gewicht um einige Milligramm zu hoch ausfällt. Das Metall zeigt nach dem Trocknen einen weißen Schimmer und Anlauffarben, herrührend von dem Aluminiumhydroxyd.

Um diesen Fehler zu umgehen, wird das Eisen sofort nach dem

---

[1]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 282.

[2]) A. Classen, op. cit. S. 278.

Tabelle 112.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Touren-zahl	angew. Fe in g	anwes. Al in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmen-spannung	Volt Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
1*)	S_1	600	0,2 als $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$	0,2 als $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$	125	7 g $(NH_4)_2C_2O_4$	7	6—7	—	70°	35	A. Fischer (b).

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Fe	gef. Fe	Diff. mg	anwes. Al	Analytiker
1*)	0,1919	0,1917	— 0,2	0,20	Fußgänger
	0,1919	0,1916	— 0,3	0,20	

*) Brauchbares Verfahren.

Auswaschen mit einer kalten verdünnten Kalilauge abgespült, wodurch sich das wasserhaltige Aluminiumhydroxyd leicht auflöst, ohne daß das Eisen selbst angegriffen wird. Die in der Tabelle angeführten Resultate wurden auf diese Weise erhalten. Die Kaliumhydroxydlösung wird mit Schwefelsäure neutralisiert und der Hauptlösung zugegeben.

Zur Abscheidung des Aluminiums wird diese Lösung in einem Becherglase von geeigneter Größe mit Hilfe der Elektroden NN_1 unter Rühren elektrolysiert, um das Ammoniumoxalat vollständig in Karbonat überzuführen. Man erhitzt nach dem Herausnehmen der Elektrode zum Sieden, wodurch das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd leichter filtrierbar wird.

Eisen-Aluminium und *Beryllium*. Die Trennung des Eisens von Aluminium und Beryllium gelingt nach Classen[1]) ebenfalls in der Ammoniumoxalatlösung dieser Metalle. Nach Abscheidung des Eisens muß das Ammoniumoxalat durch Elektrolyse vollkommen zersetzt werden, wodurch das gesamte Aluminium als Hydroxyd ausfällt, während das Berylliumhydroxyd in dem entstehenden Ammoniumhydrokarbonat löslich ist. Erst beim Kochen des Filtrates vom Hydroxyd des Aluminiums fällt das Berylliumhydroxyd quantitativ aus. Wegen dieses Verhaltens des Berylliums ist bei der Elektrolyse eine Erwärmung des Bades mit Sorgfalt zu vermeiden.

[1]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 283.

Nach welcher Vorschrift die schnelle Trennung dieser Metalle vorzunehmen ist, bedarf noch der Feststellung.

Zur Trennung des Eisens von den Metallen dieser Gruppe elektrolysieren Kollock und Smith die schwefelsaure Lösung derselben mit Hilfe einer Quecksilberkathode (vgl. S. 220).

2. *Trennung des Eisens von Gruppe IV.*

Die quantitative elektrolytische Trennung des Eisens von den seltenen Metallen dieser Gruppe ist mit Ausnahme von *Vanadin* und *Uran* nicht untersucht worden. Von diesen beiden Metallen trennen Kollock und Smith sowie Myers[1]) das Eisen mit Benutzung einer Quecksilberkathode. Die Trennung des Eisens von *Blei* besteht darin, daß man das Blei zuerst, und zwar als Bleisuperoxyd, abscheidet (siehe S. 366).

Eisen-Chrom. Die Trennung des Eisens von Chrom ist ebenfalls durch Elektrolyse der oxalsauren Doppelsalze dieser Metalle möglich und ist, wie diejenige des Eisens von Aluminium, gleichfalls von Classen[2]) aufgefunden worden. Die Trennung gestaltet sich im Falle des Chroms außerordentlich einfach, da die Entstehung eines Niederschlages wie bei Aluminium ausgeschlossen ist.

Das Chromoxydsalz wird nämlich zu chromsaurem Salz oxydiert, während die Abscheidung des Eisens vor sich geht.

Die Bedingungen zur schnellen Trennung des Eisens von Chrom hat A. Fischer gemeinschaftlich mit Th. Fußgänger ausgearbeitet. Tabelle 113 enthält dieselben.

Bei der Ausführung der Trennung machte Fußgänger folgende Beobachtung. Die mit Chromalaun und Eisen(II)sulfat ver-

Tabelle 113.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Fe in g	anwes. Cr in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt: Klemmenspannung	Volt: Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
	S_2	500 bis 600	0,2 als $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$	0,2 als $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$	100 bis 120	7,5 g $(NH_4)_2C_2O_4$	6,9 bis 7,1	5,6 bis 7,0	—	75 bis 80°	45	A. Fischer (b)

[1]) R. E. Myers, Dissertation. Philadelphia 1904; Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1124 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** II, 1338.

[2]) Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 280.

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Fe	gef. Fe	Diff. mg	anwes. Cr	Analytiker
1*)	0,2036 0,1916	0,2031 0,1913	— 0,5 — 0,3	0,20 0,20	Fußgänger

*) Brauchbares Verfahren.

setzte Ammoniumoxalatlösung schäumt, ähnlich wie der zur Manganfällung benutzte Elektrolyt (siehe S. 250), während der Elektrolyse so erheblich, daß zahlreiche Flüssigkeitsbläschen an das Uhrglas gelangen und sich ein Niederschlag von Eisenhydroxyd darauf festsetzt, der sich durch Oxalsäure nicht mehr ablösen läßt. Im Gegensatz zur Manganfällung ist es hier nicht zulässig, das Schäumen der Flüssigkeit durch Alkoholzusatz zu verhindern, da hierzu größere Mengen nötig wären, die eine quantitative Abscheidung des Eisens stören. Da sich also das Schäumen der Flüssigkeit nicht beseitigen ließ, mußte eine Ablagerung von Eisen(III)oxyd auf dem Uhrglase vermieden werden.

Dies gelang durch Anwendung eines stark gewölbten Glases bei geeigneter Füssigkeitsmenge und -bewegung. Unter Benutzung der Wellenanode (siehe Fig. 25, S. 94) erreicht man ein stetiges Bespülen des Uhrglases schon bei geringen Tourenzahlen derselben. Außerdem nimmt die Flüssigkeit in der Schale eine derartige Gestalt an, daß ein Verspritzen von Lösung aus der kreisförmigen Oeffnung des Deckglases nicht stattfindet.

Man gibt nach Beginn der Rotation der Anode soviel Wasser hinzu, als zum Bespülen des Glases nötig ist.

Wie bei der Fällung des Eisens allein, ist es auch hier erforderlich, dem Elektrolyten von Zeit zu Zeit Oxalsäure zuzugeben. Man verwendet 2 ccm einer kalt gesättigten Lösung. Alle übrigen Daten sind aus der Tabelle zu entnehmen. Zur Bestimmung des Chroms wird die von Eisen befreite Lösung zur Ueberführung des Chroms in Chromsäure nach Tabelle 71 (S. 253) behandelt.

Eisen-Mangan. Die Methode zur elektrolytischen Trennung des Eisens von Mangan rührt gleichfalls von Classen[1]) her und beruht wiederum auf der Verwendung von Ammoniumoxalat.

Die Schwierigkeit der Trennung irgendwelcher Metalle von Mangan besteht darin, daß sich während der Metallfällung an der Anode

[1]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 276.

Mangan(IV)oxyd abscheidet, welches das zu trennende Metall, wahrscheinlich in Form eines Manganits, einschließt. Eine scharfe Trennung der Metalle gelingt nur dadurch, daß man die Mangan(IV)oxydbildung so lange hinausschiebt, bis die Hauptmenge des zu trennenden Metalls aus der Lösung entfernt ist. Classen hat die Eigenschaft des Ammoniumoxalats, in der Hitze in Ammoniak und Oxalsäure gespalten zu werden, dazu benutzt, die Bildung des Mangan(IV)oxyds zu verhindern. Ein großer Ueberschuß an diesem Reagens unterstützt diese Wirkung.

J. Köster[1]) hat später auf Veranlassung von Classen untersucht, bis zu welchen Metallmengen diese Methode anwendbar ist und gefunden, daß sich bis 0,04 g Eisen von höchstens 0,14 g Mangan aus einer Flüssigkeitsmenge von etwa 120 ccm exakt trennen lassen. Man verwendet 8—10 g Ammoniumoxalat und elektrolysiert die erhaltene Lösung der Metallsulfate bei gewöhnlicher Temperatur mit 0,5 Amp. Stromstärke.

Bei Anwendung größerer Eisen- und Manganmengen verhindert J. Köster durch phosphorige Säure die Bildung von Mangan(IV)oxyd so lange, bis die Hauptmenge des Eisens zu Metall reduziert ist. Als Reduktionsmittel wird auch Hydrazinhydrat empfohlen, welches tropfenweise zugegeben wird. W. D. Treadwell[2]) fällt aus ammoniakalischer, hydrazinhaltiger Lösung.

P. Scholl[3]) will schließlich aus ameisensaurer Lösung gleichzeitig Eisen als Metall und Mangan als Superoxyd abscheiden. Er benutzt zu diesem Zweck die Elektrodenform S_4 (Fig. 27, S. 95), um eine möglichst gleichmäßige Stromdichte an beiden Elektroden zu erzielen. Der Elektrolyt besteht aus einer Auflösung von Eisenammoniumsulfat und Mangansulfat in 125 ccm Wasser mit einem Zusatz von 3 g Ammoniumacetat und 5 ccm Ameisensäure. Nach 5 Stunden soll bei 1,2 Amp. Stromstärke und 4—4,5 Volt Spannung die Trennung beendet sein.

Köster fand, daß das so erhaltene Mangan(IV)oxyd 4,7 mg Eisen und das Eisen 2,8 mg Mangan enthielt.

Bedingungen für die schnelle Trennung des Eisens von Mangan geben H. Golblum und H. Günther an. Da bei diesem Verfahren jedoch Mangan als (IV)-oxyd abgeschieden wird, während

[1]) J. Köster, siehe A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 276.

[2]) Elektroanalyt. Methoden 1915, S. 192.

[3]) P. Scholl, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 1045 (1903); Chem. Zentralbl. 1903 II, 1394.

Eisen in Lösung bleibt, wird es bei Mangan (siehe S. 370) gebracht. Für die Trennung Eisen-Mangan kommen bisher fast nur die rein chemischen Methoden in Betracht, welche eine schnelle Bestimmung von Eisen in Gegenwart von Mangan ermöglichen.

3. Trennung des Eisens von Gruppe III.

Die Trennung des Eisens von *Nickel* und *Kobalt* ist bei dem geringen Unterschied der elektrolytischen Potentiale kaum möglich. Classen[1] scheidet Nickel und Kobalt aus Ammoniumsulfatlösung zusammen ab gemäß einem Vorschlage G. Vortmanns (siehe bei Nickel S. 360).

4. Trennung des Eisens von Gruppe I und II.

Das Verhalten des Eisens gegenüber den Vertretern der Gruppe I und II, sowie die sich daraus ergebenden Trennungsmöglichkeiten sind bei den betreffenden Metallen bereits besprochen.

Nickel und Kobalt.

Literatur.

(a) A. Fischer, Chem.-Ztg. 31, 25 (1907).
(b) A. Fischer, Chem.-Ztg. 32, 185. (1908).
(c) J. H. Buckminster und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1471 (1910).
(d) P. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belgique 23, 383 (1909); Chem. Zentralbl. 1909 II, 2. 2198.
(e) N. H. Furman, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1789 (1920).

Der wichtigste der für die Trennung des Nickels und Kobalts von anderen Metallen in Frage kommenden Elektrolyte ist die Ammoniumoxalatlösung dieser Metalle. Daneben kommen für einige Fälle noch in Betracht die ammoniakalische Sulfat- und Acetatlösung, sowie die schwach saure Acetatlösung.

1. Trennung des Nickels von Gruppe V.

Von den *Alkalien*, dem *Magnesium* und *Aluminium* kann das Nickel auf langsamem Wege, ebenso wie das Eisen aus der Lösung des Ammoniumoxalatdoppelsalzes nach den für Nickel selbst geltenden Bedingungen getrennt werden. Die Alkalimetalle sowie Magnesium

[1] A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 274.

können außerdem ohne Schaden für die Nickelreduktion in den übrigen der oben erwähnten Elektrolyte zugegen sein. Die Trennung des Nickels von den *alkalischen Erden* dürfte sich jedoch nur in der sauren Acetatlösung ausführen lassen. Die Arbeitsgrößen für die schnelle Ausführung dieser Trennungen sind jedoch noch nicht ermittelt.

Buckminster und Smith (c) haben die Trennung Nickel-Aluminium in der Tiegelkathode gegenüber einer rotierenden flachen Spiralanode auch aus dem ammoniakalischen Ammonsulfatelektrolyten ausgeführt. Anhaftendes Aluminiumhydroxyd lösen sie durch wenig verdünntes Alkali ab. Das gleiche gelingt bei Eisen nicht. Zur Trennung des Nickels von den Erdalkalien verwenden sie das Ammoniumsalz einer anderen Säure als Schwefelsäure, doch geben sie nicht an welches. Sie gebrauchen nun eine Netzkathode, deren Gewicht sie angeben, und erwähnen, sehr befriedigende, außerordentlich übereinstimmende Resultate erzielt zu haben.

Ueber die Trennung des Nickels von den seltenen Erden ist nichts bekannt.

2. Trennung des Nickels von Gruppe IV.

Die Trennung des Nickels von den seltenen Metallen dieser Gruppe mit Ausnahme von *Uran* ist bislang nicht bearbeitet worden. Von letzterem Metall und dem Chrom läßt sich hingegen das Nickel nach Classen[1]) genau so trennen wie das Eisen.

Nickel-Chrom. Die Bedingungen für die schnelle Trennung von Chrom hat A. Fischer ermittelt und in Gemeinschaft mit G. Lambris durchgeprüft.

Dieselben sind folgende (Tabelle 114, S. 359).

Versuch Nr. 1 enthält die Daten für die Abscheidung des Nickels. Dieselbe ist, wie ersichtlich, in 50 Minuten beendet. Die Temperatur des Bades steigt während dieser Zeit durch Stromwärme von 50 auf 80°.

Nr. 2 bezieht sich auf die Nachoxydation des Chroms. Hierbei ist die Schale Anode. Dieser Prozeß dauert ebenfalls 50 Minuten. Das Chrom wird bei Gegenwart von Sulfationen, wie dies im Beispiel der Fall war, jodometrisch bestimmt. Bei Gegenwart von Chlor- oder Nitrationen wird dasselbe zweckmäßig als Bleichromat gefällt und in einem Asbestfilter gewogen. Nr. 3 enthält die Bedingungen

[1]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 293.

Tabelle 114.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ni in g	anwes. Cr in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1*)	S_1	600	0,2 als $NiSO_4$	0,15 als $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$	120	10 g $(NH_4)_2C_2O_4$	7,5	5,3 bis 5,4	—	50 bis 85°	50	A. Fischer
2*)	S_1	600	—	0,15 als $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$	120	Elektrolyt 1 + 5 g $(NH_4)_2C_2O_4$	5,2	6,7 bis 7,5	—	80°	50	A. Fischer (a)
3*)	S_1	800	0,2 als $NiSO_4$	—	120	1,5 g $(NH_4)_2SO_4$ 40 ccm NH_4OH (0,91)	5,1 bis 5,5	10 bis 8	—	heiß	30	A. Fischer (a)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Ni	gef. Ni	Diff. mg	anwes. Cr	gef. Cr	Diff. mg	Analytiker
1*)	0,1766	0,1813	+ 4,7	0,13	—	—	Lambris
	0,1766	0,1814	+ 4,8	0,13	—	—	
2*)	—	—	—	0,1314	0,1323	+ 0,9	
3*)	0,1766	0,1759	— 0,7	—	—	—	
	0,1766	0,1756	— 1,0	—	—	—	

*) Brauchbares Verfahren.

für die zweite Fällung des Nickels, die nach S. 229 erforderlich ist. Man löst das Metall in verdünnter Salpetersäure, führt dasselbe in Sulfat über und fällt es nach S. 231.

Nickel-Mangan. Nach Classen gelingt die Trennung des Nickels von Mangan ebenso wie die des Eisens von diesem Metall aus einer heißen Lösung von Ammoniumoxalat. Von Fischer angestellte Versuche, diese Trennung durch schnelle Fällung des Nickels auszuführen, waren ohne Erfolg. Diese außerordentlich wichtige Trennung bedarf daher noch einer weiteren Bearbeitung. Es sei hier auf die Arbeitsweise von K. Wagenmann (siehe S. 233) verwiesen.

Die Trennung des Nickels von *Blei* ist unter Blei besprochen, da man zweckmäßig zuerst das Blei als Superoxyd abscheidet.

3. Trennung des Nickels von Gruppe III.

Die für die Trennung des Nickels von dieser Gruppe vorgeschlagenen Methoden sind ohne praktischen Wert und für die Schnellmethode gar nicht geeignet. Es gilt dies auch für Methoden, welche nach der ersten Auflage dieses Buches mitgeteilt wurden.

Vortmann[1]) sucht folgenden Ausweg. Er fällt das Nickel bzw. Kobalt bei Gegenwart von suspendiertem Eisenhydroxyd aus der ammoniakalischen Sulfatlösung. Ein solches Verfahren ist jedoch nicht zu empfehlen. Außerdem enthält das Nickel stets Eisen, weshalb eine doppelte Fällung nötig ist. Wie W. Moldenhauer[2]) zeigt, genügt eine solche, event. auch eine dritte Fällung, um den Eisengehalt auf ein praktisch zulässiges Minimum herunterzudrücken.

Eine direkte *Trennung Nickel-Kobalt* ist schnellelektrolytisch nicht möglich. Die langsame ist unsicher und umständlich.

4. Trennung des Nickels von Gruppe II.

Die wichtigste Trennung innerhalb dieser Gruppe ist diejenige des Nickels von Zink.

Nickel-Zink. Unter den Trennungen des Zinks (S. 348) wurde bereits eine Möglichkeit besprochen, diese beiden Metalle zu trennen. Daselbst wurde Zink vor dem Nickel abgeschieden. Hier sei der zweiten Möglichkeit gedacht, nämlich der Abscheidung des Nickels vor dem Zink.

v. Foregger[3]) fand, daß aus einer ammoniakalischen, mit Ammoniumsulfat und -karbonat versetzten Lösung der Sulfate des Nickels und Zinks bei 50—60° nur Nickel, selbst bei höheren Stromstärken, abgeschieden wird.

Hollard und Bertiaux[4]) modifizierten diese Methode dahin, daß sie die mit Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfit versetzte Lösung bei 90° mit 0,1 Amp. unter Anwendung einer konusartigen Netzkathode von relativ großer Oberfläche elektrolysieren, wodurch in 4 Stunden bis 0,25 g Nickel frei von Zink erhalten werden können, was A. Fischer in Gemeinschaft mit van der Maaren-Jansen durch Versuche bestätigt fand.

---

[1]) G. Vortmann, Monatsh. f. Chem. **14**, 536 (1893).

[2]) Zeitschr. angew. Chem. **39**, 640 (1926).

[3]) v. Foregger, Dissertation. Bern 1896; vgl. auch: Die chemische Analyse 1907, Bd. II, S. 103.

[4]) A. Hollard und L. Bertiaux, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**, 102 (1904); Chem. Zentralbl. **1904** I, 121.

Das Magnesiumsulfat soll nach Hollard den Wasserstoff bis zu einem gewissen Grade komplex machen und dadurch dessen Abscheidungsspannung erhöhen, also die Abscheidung des Nickels erleichtern. Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, daß dies in nachweisbarem Grade eintritt. Mit Recht läßt daher Foerster[1]) bei einer Nachprüfung dieser Trennungsmethode das Magnesiumsulfat vollständig weg.

Die hohe Temperatur der Flüssigkeit ist eine Hauptbedingung für das möglichst rasche Gelingen der Trennung, da hierdurch nach S. 48 die der Nachlieferung der Nickelionen aus dem Komplex entgegenstehenden Reaktionswiderstände stark vermindert werden.

Das Natriumsulfit soll nach Hollard dadurch die Trennung beschleunigen, daß es die Sauerstoffentwicklung an der Anode fast gänzlich aufhebt. Diese Erklärung ist jedoch nicht ausreichend.

Foerster vermutet folgende Wirkung. Ohne Zusatz von Natriumsulfit mögen sich Spuren Platin an der Anode lösen, zum Nickel gelangen und die Ueberspannung der Wasserstoffentwicklung und damit die Stromausbeute an Nickel verringern. Das Natriumsulfit soll nun durch Depolarisation der Anode die Auflösung von Platin verhindern.

Nach A. Fischer[2]) ist es jedoch viel wahrscheinlicher, daß die ohne Gegenwart von Natriumsulfit an der Anode aus dem Ammoniak reichlich gebildeten Nitrate und Nitrite an die Kathode gelangen, dort den Strom zu ihrer Reduktion in Anspruch nehmen und somit die Nickelabscheidung sehr verlangsamen. Bei Zusatz von 3 g Natriumsulfit konnte nämlich A. Fischer in einer Probe des Elektrolyten kein Nitrat mehr nachweisen.

Die Versuche A. Fischers, die beschriebene Trennung schnellelektrolytisch vorzunehmen, scheiterten zunächst an dem Auftreten von Schwefelnickel bei höherer Stromstärke und versprachen erst Erfolg bei Kontrolle des Kathodenpotentials durch eine Hilfselektrode. In der Tat gelang es, bei einem Potential der Kathode gegen die Quecksilber(I)-sulfat-2n-Elektrode von 1,35 Volt mit einer Stromstärke, die mit 0,8 bis 1,0 Amp. anfängt und nach Maßgabe des Kathodenpotentials schließlich auf 0,07—0,10 Amp. herabzusetzen ist, die Trennung in 20 bis 25 Minuten zu Ende zu führen.

Eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Trennung ist die Konzentration der Lösung, deren Volumen 250—300 ccm be-

[1]) F. Foerster, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 561 (1907).

[2]) A. Fischer, Chem. Ztg. **32**, 185 (1908).

tragen muß. Bei kleineren Flüssigkeitsmengen ließ sich die Trennung nicht durchführen. Der Elektrolyt besteht aus 5 g Ammoniumsulfat, 1 g Natriumsulfit, 30 ccm Ammoniak (0,91). Die übrigen Bedingungen finden sich in Tabelle 115.

Tabelle 115.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ni in g	anwes. Zn in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1*)	NN_2	600 bis 800	0,10—0,15 als $NiSO_4$	0,15 als $ZnSO_4$	300	6 g $(NH_4)_2SO_4$ 1 g $Na_2SO_3 \cdot 7$ aq 30 ccm NH_4OH (0,91)	1,1 bis 0,05 bzw. 0,6 bis 0,08	—	1,35	90 bis 92°	25 bzw. 18	A. Fischer (b)
2*)	NN_2	600 bis 800	0,12 als $NiSO_4$	0,15 als $ZnSO_4$	300	6 g $Na_2SO_4 \cdot 10$ aq 1 g $Na_2SO_3 \cdot 7$ aq 30 ccm NH_4OH (0,91)	1,0 bis 0,03	—	1,35	90 bis 92°	20	A. Fischer (b)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Ni	gef. Ni	Diff. mg	anwes. Zn	gef. Zn	Diff. mg	Analytiker
1*)	0,1486	0,1489	+ 0,3	0,15	—	—	Hilbing
	0,1547	0,1542	— 0,5	0,15	—	—	
	0,0930	0,0930	± 0	0,1690	0,1688	— 0,2	
	0,1204	0,1205	+ 0,1	0,1567	0,1570	+ 0,3	
2*)	0,1228	0,1229	+ 0,1	—	—	—	
	0,1268	0,1266	— 0,2	0,1574	0,1572	— 0,2	

*) Empfehlenswertes Verfahren.

Das erhaltene Nickel ist hellgrau und enthält bei richtigem Verlauf der Elektrolyse nur Spuren Schwefel. Im ungünstigsten Falle betrug dessen Menge nur 0,4 mg auf 0,15 g Nickel, während Foerster und W. D. Treadwell[1]) nach einer zweiten Mitteilung über diese Trennung ohne Potentialbegrenzung bei höherer Stromdichte, als sie

[1]) F. Foerster und W. D. Treadwell, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 89 (1908).

Hollard anwandte, 1,5—2,5 mg Schwefel in 0,11—0,12 g Nickel vorfanden.

Ersetzt man das Ammoniumsulfat durch Natriumsulfat, so wird das abgeschiedene Nickel hellweiß und enthält keine Spur Schwefel. Die Elektrolyse verläuft in diesem Falle ebenso glatt und schnell wie bei Anwendung von Ammoniumsulfat, nur bildet sich auf der Oberfläche des Elektrolyten eine dünne, unwägbare Haut von Zinkhydroxyd, durch die jedoch weder Nickel eingeschlossen noch das Metall beim Herausnehmen der Elektroden verunreinigt werden kann.

Bei Anwendung von Ammoniumsulfat ist zu beachten, daß man die Elektrolyse unterbricht, sobald die Stromstärke etwa 8 Minuten lang auf ihrem tiefsten Wert gestanden hat, da das Nickel sonst häufig noch nachträglich etwas Schwefel aufnimmt. Auch ist bisweilen wieder ein Anstieg des Stromes nach dieser Zeit zu bemerken, der offenbar mit dem Verbrauch des Natriumsulfits zusammenhängt.

Die Bestimmung des Zinks gestaltet sich bei voraufgegangener Benutzung von Natriumsulfat einfacher als bei derjenigen von Ammoniumsulfat. Man versetzt die entnickelte, etwa 350 ccm betragende Lösung mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, um die Reste vorhandenen Natriumsulfits zu oxydieren. Hierauf engt man die Lösung auf 250 ccm ein, wobei das freie Ammoniak zum größten Teile entweicht, und versetzt die Lösung mit 6—8 g Natriumhydroxyd. Da das in kleiner Menge noch immer vorhandene Ammoniak die Zinkabscheidung infolge Nitratbildung verlangsamt und dazu das Zink verschlechtert, empfiehlt es sich, dem Elektrolyten außerdem 2 bis 3 g Weinsäure zuzugeben. Die so vorbereitete Lösung wird nach dem Erkalten mit einem Strom von 2,5—3,0 Amp. unter Benutzung der Elektroden NN_1 elektrolysiert. Unter lebhafter Bewegung des Elektrolyten ist die vollständige Abscheidung des Zinks ohne Aufsicht in 45 Minuten beendet.

Nach Verwendung von Ammoniumsulfat bei der Nickelabscheidung muß man das Erhitzen der Flüssigkeit nach Zusatz des Natriumhydroxyds weiter fortsetzen, um das aus dem Ammoniumsulfat stammende Ammoniak ebenfalls möglichst vollständig zu entfernen. Benutzt man hierzu Gläser aus schlechtem Material, so scheidet sich hierbei ein flockiger Niederschlag von Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure aus. Da derselbe Zink einschließt, so fällt alsdann das Resultat der Zinkbestimmung zu niedrig aus.

W. D. Treadwell[1]) fällt aus dem entnickelten ammoniakalischen Bade das Zink mit rotierender Elektrode wie S. 216 beschrieben, nachdem der Sulfitgehalt wie oben in einen Sulfatgehalt übergeführt wurde. Ueberschüssiges Oxydationsmittel zerstört er im sauren Bade mit 3—4 Amp. bei 1 Volt Spannung.

Die Trennungsmethode hat in die analytische Praxis wenig Eingang gefunden. Nach S. Rothschild[2]) liefert sie nur bei sorgfältigem Arbeiten brauchbare Resultate; sie versagt bei Gegenwart von Kobalt, wie sie auch nach P. Bruylants (d) nur zu einer annähernden Trennung Kobalt-Zink führt.

5. *Trennung des Nickels von Gruppe I.*

Dieser Gruppe gegenüber kommt nur die Trennung des Nickels von *Arsen*, *Antimon* und *Zinn* in Frage.

Dieselbe ist bisher wenig bearbeitet worden, mag jedoch aus ammoniakalischer Lösung in Gegenwart der höchsten Oxydationsstufen jener Metalle möglich sein. Dies wurde für das Arsen von Furman (e) bestätigt und zwar für Nickel, nicht dagegen für Kobalt. Dieses fällt stets arsenhaltig aus, während Nickel arsenfrei bleibt. Bei der Fällung beider Metalle entspricht der Arsengehalt der Kobaltmenge, so daß bei einem Verhältnis Ni:Co = 2,5:1 der Metallniederschlag von etwa 0,1 g Gewicht frei von Arsen ist. Bei einem Verhältnis 1:1 der beiden Metalle sind 0,5—1 mg As in 0,1 g Metallegierung. Das von Furman gebrauchte Fällungsverfahren, welches sowohl auf den ruhenden wie den bewegten Elektrolyt angewendet wurde, dient also zur Trennung Nickel-Arsen in solchen Erzen, welche nur kleine Mengen Kobalt enthalten.

Die schnelle Bestimmung des Nickels erfolgt in immerhin 25—75 Minuten auf der Tiegelkathode von 125 ccm Fassungsvermögen. Die Anode macht 600—800 Touren pro Minute. Die Fällung von 0,17 und der doppelten Menge Nickel neben 0,4 und 0,8 g As_2O_3 erfolgt mit ND_{100} = 1,25 oder 3,75 Amp. bei 3,6 oder 8,6 Volt Spannung mit wenigen Zehntelmilligramm Differenz gegen die Einwage. Der Elektrolyt enthält in 100—125 ccm Volumen 2 g $(NH_4)_2SO_4$ und 15 ccm NH_4OH (0,9).

W. D. Treadwell[3]) fällt auf die rotierende Netzkathode

[1]) op. cit. S. 195.

[2]) Chem. Ztg. 41, 29 (1917).

[3]) op. cit. S. 196.

(500 Touren pro Minute) bei nicht über 2,5 Volt (2 Edisonzellen) im kurzgeschlossenen Bade (0,7 Amp.), welches enthält: 0,09 g Ni, 20 ccm konz. NH_4OH, 5 g $(NH_4)_2SO_4$ und 1 g Na_3AsO_4. Volumen 120 ccm. Die Fällung ist in 2 Stunden sicher beendet.

Die Trennungen des Kobalts sind unter denselben Bedingungen wie die des Nickels zu bewirken, falls nicht im einzelnen Ausnahmen oben erwähnt wurden.

Gruppe IV.

Blei.

Literatur.

(a) A. Fischer, Chem. Ztg. **31**, 25 (1907).
(b) H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London **91**, 374 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** I, 1460.
(c) H. Alders und A. Stähler, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 2. 2685 (1909).
(d) J. H. Buckminster und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**. 1471 (1910).
(e) J. Milbauer und J. Setlik, Journ. prakt. Chem. **99**, 85 (1919).

Blei wird nach dem S. 239 Gesagten vorzugsweise als Blei(IV)-oxyd und nur ausnahmsweise als Metall abgeschieden.

Das Verhalten der Metalle außer Silber und Kupfer bei der schnellen Abscheidung von Blei(IV)oxyd ist bislang nicht speziell untersucht worden. Es ist indessen anzunehmen, daß die bei der langsamen Abscheidung gemachten Beobachtungen auch bei der Schnellfällung wiederkehren werden. Aus diesem Grunde seien diese Erfahrungen in folgendem mitgeteilt (vgl. S. 242).

1. Trennung des Bleis von Gruppe V—II.

Nach E. F. Smith[1]) kann Blei von den *Alkalimetallen*, den *alkalischen Erden*, *Magnesium*, *Beryllium* und *Aluminium* unter den für die Blei(IV)oxydbestimmung üblichen Bedingungen getrennt werden. Nach Vortmann soll hingegen Kalium, Natrium, Calcium und Aluminium das Oxyd verunreinigen.

Ueber das Verhalten des *Molybdäns* und *Vanadins* bei der Bleielektrolyse ist nichts bekannt. *Chrom* soll nach E. F. Smith[2]) das Resultat nicht beinflussen, während nach Vortmann[3]) dasselbe in das Oxyd gelangt.

---

[1]) E. F. Smith, Electrochemical Analysis 1907, 3. Aufl., S. 165.
[2]) E. F. Smith, op. cit.
[3]) G. Vortmann, Ann. Chem. **251**, 283 (1907).

Milbauer und Setlik (e) dagegen geben an, die Trennung sei bei Benutzung einer mattierten Schalenanode und einer doppelten kreisrunden, netzartigen Kathode bei Aufwendung von 0,1 resp. 1,5 Amp. und 1,5 resp. 2,7 Volt möglich. In 150 ccm Volumen sind neben etwa 0,2 und mehr Gramm Pb als Nitrat und etwa 0,1 g Cr 20 ccm HNO_3 (1,4) vorhanden. Die Fällung dauert 2 3/4 Stunden und liefert namentlich für die geringeren Metallmengen bei den höheren Stromdichten zufriedenstellende Resultate. Das Chrom wird nach Eindicken des bleifreien Elektrolyten als Hydroxyd gefällt. Obgleich ein Bewegen der Kathode möglich war, wurde mit ruhendem Elektrolyt gearbeitet. *Mangan* darf nach Neumann[1]) u. a. in Mengen bis zu 0,03 g auf 150 ccm anwesend sein. Wird diese Grenze überschritten, so entsteht während der Elektrolyse eine Trübung von Mangan(IV)oxyd und letzteres gelangt gleichzeitig in das Blei(IV)oxyd. In sehr kleiner Menge vorhanden, bildet Mangan nur Uebermangansäure. Diese Angaben werden im wesentlichen von Buckminster und Smith (d) bestätigt, welche auch aus dem bewegten Elektrolyt bei guten Auswagen stets manganhaltiges Blei(IV)oxyd erhielten.

Durch die Gegenwart von *Eisen* und *Kobalt* erhält das Blei(IV)-oxyd nach Vortmann ein zu hohes Gewicht, während die Trennung nach Classen[2]) glatt vor sich geht. Die Trennung von Nickel ist nach Classen ebenfalls möglich, was Buckminster und Smith bestätigen.

Nach Vortmann soll im Gegensatz zu Classens Angabe sogar anwesendes Zink dem Blei(IV)oxyd ein zu hohes Gewicht erteilen. *Cadmium* beeinflußt nach Classen die Fällung nicht[3]).

In diesem Zusammenhang sei hier erneut auf die Versuche von R. Gartenmeister (siehe S. 240) verwiesen, welche zeigen, daß bei der Fällung als Metall aus gallussaurem Elektrolyt Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan in Lösung bleiben, während Silber, Arsen, Antimon und Zinn mitgefällt werden. Wismut wird als gallussaures Salz niedergeschlagen.

2. Trennung des Bleis von Gruppe I.

Antimon, *Quecksilber* und *Silber* geben dem Blei(IV)oxyd unter den Bedingungen der langsamen Abscheidung nach Vortmann ein

[1]) B. Neumann, Chem. Ztg. 20, 382 (1896).

[2]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse 1920, 6. Aufl., S. 285.

[3]) Die Trennung des Bleis von Cadmium ist auch dadurch möglich, daß man das Blei unter den in Nr. 2, Tabelle 66 (S. 240) angegebenen Bedingungen als Metall abscheidet.

zu hohes Gewicht, während nach Classen die Trennung von Antimon und Quecksilber möglich ist.

Blei-Silber. Von Interesse ist eine schnelle Trennung des Bleis von Silber. Dieselbe ist Sand durch Elektrolyse einer siedend heißen salpetersauren Lösung der beiden Metalle gelungen, da das Silberperoxyd (Ag_2O_2) in der Siedehitze unbeständig ist und sich so nicht dem Blei(IV)oxyd beimengen kann. Sand ermittelte nachfolgende Bedingungen:

Tabelle 116.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Pb in g	anwes. Ag in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Anodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	NN	600 bis 800	0,3 als $Pb(NO_3)_2$	0,25 als $AgNO_3$	85	10—15 ccm HNO_3 (1,4)	3—4	1,6 bis 1,7	—	siedend	10	Sand (b)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Pb	gef. Pb	Diff. mg	anwes. Ag	gef. Ag	Diff. mg	Analytiker
1	0,2848	0,2857	+ 0,9	0,2694	—	—	Sand
	0,2848	0,2854	+ 0,6	0,2694	0,2693	— 0,1	

Zur Bestimmung des Silbers wird die von Blei befreite Lösung stark ammoniakalisch gemacht und das Silber nach Tabelle 30 (S. 148) gefällt. Bei der Abscheidung des Blei(IV)oxyds entsteht an der Kathode eine kleine Menge metallischen Silbers. Dasselbe ist vor dem Neutralisieren durch Einwirkung der erhitzten Flüssigkeit in Lösung zu bringen.

Blei-Kupfer. Die schnelle Abscheidung des Bleis bei Gegenwart von Kupfer hat A. Fischer gemeinschaftlich mit P. Strom durchgeprüft. Man kann in doppelter Weise verfahren. Entweder elektrolysiert man die siedend heiße salpetersaure Lösung mit 6 bis 7 Amp. oder aber die nur 60—70° warme Lösung mit 1,5 Amp. Im ersteren Falle dauert die Trennung 15—20 Minuten, im zweiten 24 Minuten. Tabelle 117 enthält eine Uebersicht über die Bedingungen.

Tabelle 117.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Pb in g	anwes. Cu in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Anodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1*)	S_1	800 bis 1000	0,15 als $Pb(NO_3)_2$	0,3 als $CuSO_4$	120	20 ccm HNO_3 (1,3)	6—7	3,8 bis 3,9	—	95°	15 bis 20	A. Fischer (a)
2*)	S_1	800	0,15 als $Pb(NO_3)_2$	0,3 als $CuSO_4$	120	20 ccm HNO_3 (1,38)	1,5	1,9 bis 2,2	—	60 bis 65°	24	A. Fischer (a)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. PbO_2	gef. PbO_2	Diff. mg	anwes. Cu	Analytiker
1*)	0,1408	0,1411	+ 0,3	0,2700	Strom
	0,1408	0,1408	± 0	0,2700	

*) Empfehlenswerte Verfahren Nr. 1 und 2.

Das Blei(IV)oxyd wird am besten ohne Stromunterbrechung ausgewaschen. Zur Bestimmung des Kupfers wird die von Blei befreite Lösung mit Ammoniak neutralisiert und das Kupfer nach S. 133 schnellelektrolytisch gefällt. Liegen kleinere Bleimengen vor, so macht man die mit Glaskreuz versehene Scheibe zur Anode, ersetzt dieselbe nach etwa 20 Minuten durch eine neue Anode und fällt hierauf das Kupfer, nachdem man etwa die Hälfte der freien Salpetersäure durch Ammoniak neutralisiert hat. Die gleichzeitige Abscheidung von Blei(IV)oxyd und Kupfer nach Sand ist S. 282 beschrieben. Ein weiterer dahin zielender Versuch von H. Biltz wird bei Messing beschrieben (siehe S. 392).

Das Verhalten von *Gold, Platin, Palladium* und *Zinn* bei der Blei(IV)oxydelektrolyse ist nicht untersucht worden. *Arsen* verzögert ähnlich wie Phosphorsäure die Abscheidung von Blei(IV)oxyd; das gleiche tut *Selen*.

Die Trennung des Bleis von Arsen und Phosphor, d. h. die Abscheidung des Metalles neben Phosphor- und Arsensäure ist Alders und Stähler (c) gelungen, wenn gleichzeitig Quecksilber mit niedergeschlagen wird. Die Phosphorsäure, welche auch bei Gegenwart von Arsensäure vorhanden sein muß, wirkt auf anodisch gebildetes Oxyd

reduzierend. Die Fällung erfolgt in der Schale bei nicht zu schnell rotierender Anode aus der salpetersauren Lösung. Der Elektrolyt enthält auf 100—125 ccm Volumen etwa 0,1 g Pb und etwa 0,1 g, auch mehr, bis zu 0,5 g Hg — in Form der Nitrate, Hg zweckmäßig als Quecksilber(I)nitrat — und 1—2 ccm 33- und höherprozentige Phosphorsäure. Man erwärmt bis zur klaren Lösung, verdünnt alsdann auf obiges Volumen und elektrolysiert mit $ND_{100} = 5$ Amp. bei 10—11 Volt Spannung, wobei sich die Lösung auf 60—70° erwärmt. Anfänglich sich bildendes Oxyd geht nach 8—10 Minuten wieder in Lösung. Sobald (nach etwa 12 Minuten) in einer Tüpfelprobe mit Ammonsulfid kein oder nur noch wenig Blei nachzuweisen ist, neutralisiere man langsam — ohne Bleiphosphat auszufällen — mit 10%iger NaOH bis zur schwach sauren Reaktion (Lackmus) und elektrolysiere noch weitere 5 Minuten. Man wäscht unter Strom zweimal mit Wasser aus, trocknet mit Alkohol und Aether. Letzterer verdunstet durch Schwenken der Schale in der hohlen Hand. Man beläßt 15 Minuten im Exsiccator und wägt.

Die im Elektrolyten verbleibenden wenigen Zehntelmilligramme Blei werden kolorimetrisch aus 5 ccm durch Vergleich der Ammonsulfidtrübungen mit Lösungen bekannten Gehalts bestimmt.

Das gefällte Amalgam wird — mit 1—1,5 mg Platinverlust — durch Salpetersäure aus der Platinschale herausgelöst. Die erhaltenen Werte stimmen mit den zu erwartenden recht gut überein.

Der ruhende Elektrolyt ist hier nicht zu empfehlen. Handelt es sich um die Trennung von Arsen, so wird wie oben verfahren. Das Arsen muß als Arsenat und in nicht zu großen Mengen vorliegen. Die erhaltenen Werte sind bei einem Verhältnis Pb : As = 1 : 1 und 2 : 1 gute. Die Absolutmenge an Blei betrug etwa 0,2 g max. Es empfiehlt sich auch, die Acidität des Bades nicht zu hoch zu halten, da sie die Dauer erhöht.

Die Bestimmung von Phosphor- resp. Arsensäure im bleifreien Elektrolyt wurde nicht ausgeführt.

Mangan.

Literatur.

(a) J. Köster, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 553 (1904) und 17, 57 (1911).
(b) H. Golblum und H. Günther, Compt. rend. 155, 166 (1912).

Das Verhalten der verschiedenen Metalle bei der Abscheidung des Mangan(IV)oxyds aus Acetatlösung ist kaum studiert.

Die Verhältnisse mögen hier ähnlich liegen wie bei Blei, d. h. die Gefahr von Uebergewichten durch Metalloxyde ist sehr groß.

Von praktischer Bedeutung ist der Einfluß vorhandenen *Eisens*. Köster hat diesen im Classenschen Laboratorium für die langsame und schnelle Abscheidung des Mangan(IV)oxyds untersucht. Es war ihm nicht möglich, ein eisenfreies Oxyd zu erhalten, selbst wenn letzteres dreimal gefällt wurde. Scholl[1]) will aus ameisensaurer Lösung eisenfreies Mangan(IV)oxyd abgeschieden haben. Auch die Trennung von Zink ist ihm angeblich in dieser Lösung geglückt.

Während, wie S. 356 erwähnt, bei der Trennung *Eisen-Mangan* aus der Ammonoxalatlösung bei gewöhnlicher Temperatur in der Hauptsache Eisen kathodisch ausfällt, wird bei 80° C nach Golblum und Günther (b) umgekehrt zuerst Mangan als Superoxyd abgeschieden neben ganz geringen Mengen Eisen. Man löst die Sulfate von Eisen und Mangan, welche in wechselnden Mengen zugegen sein können, in einer Lösung von 10 g Ammonoxalat in einer mattierten Platinschale auf, verdünnt auf 100 ccm Volumen, erwärmt auf 80° und elektrolysiert mit 2 Amp. bei 3 Volt. Die mehrfach durchbohrte kapselförmige Kathode macht 700 Umdrehungen pro Minute. Nach 1½ Stunden ist die Fällung des Mangans beendet. Die Eisenfällung führt man in einer zweiten Platinschale durch und rechnet ihr das bei der ersten Elektrolyse kathodisch gefällte hinzu.

Das festhaftende Superoxyd enthält auf 0,1 g Mn 0,5 mg Fe.

Die Autoren empfehlen diese Methode und bezeichnen sie als vorteilhafter wie alle anderen Trennungsmethoden Eisen-Mangan.

Bei Gegenwart von *Nickel* konnte A. Fischer gemeinschaftlich mit G. Hinck kein nickelfreies Mangan(IV)oxyd schnellelektrolytisch erhalten. Es scheinen sich Metallmanganite zu bilden, was daraus hervorgeht, daß man Nickel und Eisen durch andere Metalle in dem Mangan(IV)oxyd ersetzen kann, z. B. durch Magnesium. Selbst das für die Form des Mangan(IV)oxyds so günstig wirkende Chrom gelangt nach Köster in das Oxyd (vgl. S. 251).

Trennungen Vanadin, Molybdän, Wolfram und Uran.

1. Trennung Molybdän-Vanadin.

Die langsame Trennung des Molybdäns von Vanadin erfolgt nach R. E. Myers[2]) mit Hilfe der von E. F. Smith beschriebenen

[1]) G. P. Scholl, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 1045 (1903); Chem. Zentralbl. 1903 II, 1394.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1130 (1904).

Quecksilberkathode aus der anfänglich stark, später schwächer gehaltenen schwefelsauren Lösung von Natriummolybdat und -vanadat. Die Abscheidung von 0,1 oder 0,2 g Molybdän, welches ein glänzend weißes Amalgam bildet, erfordert 18—20 Stunden. Eine Fällung aus dem bewegten Elektrolyt ist noch nicht angegeben worden.

2. Trennung Molybdän-Wolfram.

Diese Trennung hat A. Fischer in gemeinsamer Arbeit mit M. Nakao im Jahre 1914 im Classenschen Laboratorium studiert; sie ist dann im Jahre 1920 unter Fischers Leitung von Cl. Lageman nachgeprüft worden[1]).

Die Trennung der sonst schwer zu scheidenden Metalle beruht auf dem Unterschied der Beständigkeit von Komplexen und zwar der Borwolframsäure [$H_9(BO_6(WO_3)_{12})$] gegenüber einer entsprechenden bisher unbekannten Bormolybdänsäure. Sie erfolgt aus essigsaurer Lösung bei begrenztem Kathodenpotential und unter Zusatz von Alkohol, welcher, als Depolarisator wirkend, die Rückoxydation von dreiwertigem zu sechswertigem Molybdän verhindert.

Zur Ausführung verwende man die Classensche Schale und die mit 400—600 Touren rotierende Scheibenanode. In einem Gesamtvolumen von 130 ccm enthält der Elektrolyt 0,05—0,15 g Molybdän als Ammoniummolybdat und 0,04—0,12 g Wolfram als Ammoniumwolframat, 1,5 g Ammonchlorid als Leitsalz, 1 ccm Alkohol, 1 ccm Essigsäure (50%) und 0,4—1,2 g Borsäure [$B(OH)_3$], entsprechend der 10fachen Gewichtsmenge Wolfram.

Man elektrolysiert bei einem Kathodenpotential von 0,85—0,95 Volt (abgelesen gegenüber der Quecksilber(I)sulfatelektrode am Voltmeter des Kompensationsapparates) bei 85—90° mit 0,14—0,09 Amp. bei 2,2—1,9 Volt Spannung. In 2—3½ Stunden ist die Fällung beendet, was man beim Auffüllen der Schale mit Wasser erkennt. Das glänzende schwarze Molybdänoxyd wird mit heißem Wasser gewaschen und im elektrischen Schalenofen bei 425° in Molybdänsäure (MoO_3) übergeführt.

Wie aus der Arbeit von Lageman weiter hervorgeht, können an Stelle der Ammoniumsalze auch die Natriumsalze treten; es kann fernerhin als Stromquelle auch ein einzelner Akkumulator (2 Volt) ver-

---

[1]) Eine Veröffentlichung der grundlegenden Versuche hat nicht stattgefunden. Kurze Angaben von A. Fischer finden sich: Zeitschr. f. angew. Chem. 27, 331 (1914); Chem. Ztg. 38, 746 (1914). Weitere etwas ausführlichere Angaben finden sich bei Classen, „Quant. Analyse d. Elektrolyse“ 1920, 6. Aufl., S. 271. Auf diese wird auch hier zurückgegriffen.

wendet werden, wobei die Fällungsdauer allerdings auf 3—5½ Stunden steigt. Nicht zu gebrauchen ist das Doppelnetz.

Die Auswagen zeigen im allgemeinen Untergewichte von wenigen Zehntelmilligramm, die dann besonders groß sind, wenn die Menge Wolframsäure größer wird und sich derjenigen der Molybdänsäure zum Verhältnis 1 : 1 nähert. Es wird dann die Fällung letzterer durch die große Borsäuremenge verzögert.

Zur Bestimmung der Wolframsäure aus der komplexen Verbindung fällt man entweder nach F. Klein[1]) in heißer Lösung mit Quecksilber(I)nitrat, glüht den Niederschlag zur Vertreibung des Quecksilbers und eines Teiles der Borsäure und raucht mehrfach mit HF ab. Oder man schmelzt die Borwolframsäure nach H. Copaux[2]) mit $NaKCO_3$, neutralisiert mit HNO_3, fällt mit dem Quecksilbersalz und verglüht zu WO_3. Oder endlich fällt man nach A. Rosenheim und K. Schwer[3]) als Quecksilberwolframat, glüht und raucht mehrfach mit methylalkoholischer Salzsäure ab zur Verflüchtigung der letzten Borsäuremengen.

3. *Trennung Uran-Molybdän.*

Nachdem A. Fischer die Bedingungen für die Schnellfällung des Urans, insbesondere die dabei einzuhaltende Wasserstoffionenkonzentration ermittelt hatte, ging er auch an die Bestimmung der Trennung Uran-Molybdän[4]). Da letzteres aus essigsaurer, ersteres aus alkalischer Lösung abgeschieden wird, kann aus einer solchen das Uran vor dem Molybdän gefällt werden, und zwar gelingt dies einmal durch striktes Einhalten der optimalen Werte der $[H^{\cdot}]$ von der Größenordnung 10^{-9}—10^{-11} oder aber durch eine solche Auswahl der Zusätze hydrolysierender Salze, daß diese Konzentrationen auch durch die während der Reduktion freiwerdende Säure nicht überschritten wird. Zur Fällung liegt gewöhnlich Uranylacetat vor, und es vollzieht sich die Fällung ohne Anwendung von Diaphragmen im bewegten Elektrolyt.

Zur laufenden Beobachtung der $[H^{\cdot}]$ hat Fischer sich einer Wasserstoffelektrode bedient und deren Potential gegen eine Quecksilber(I)sulfat-2n-H_2SO_4-Elektrode gemessen. Diese Arbeitsweise erfordert die Einbringung einer Wasserstoffelektrode und die Einführung

[1]) Ann. chim. phys. [5] 28, 352 (1883).
[2]) Compt. rend. 144, 976 (1908); Chem. Zentralbl. 1909 I, 64.
[3]) Zeitschr. anorg. Chem. 89, 327 (1914).
[4]) Lit. siehe Fußnote [1]) S 371.

der Kapillare einer weiteren Vergleichselektrode zu den übrigen bereits in den Elektrolyten eintauchenden Apparatteilen, sie erfordert weiterhin nicht nur die Beobachtung eines weiteren Meßinstrumentes, sondern auch die zeitweilige Zugabe von Ammoniak zum Elektrolyten. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß Fischer in gemeinsamer Arbeit mit S. Manz eine Methode angegeben hat, welche die Messung des Aciditätspotentials erübrigt. Setzt man danach dem Elektrolyten auf je 0,1 g Uran 1,5 g kristallisiertes Natriumborat zu und benutzt statt Ammoniumacetat das Natriumsalz, so kann die Urantrennung unter denselben weiteren Bedingungen erfolgen wie die Fällung. Man verfährt also nach den Angaben der Tabelle 118.

Tabelle 118.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. U in g	Vol. ccm	Elektrolyt	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	S_1	300	0,13 als Uranylacetat	140	5 g NH_4-acetat, 0,2 ccm Eisessig	0,08 bis 0,03	—	0,75 bis 1,00	85	30	A. Fischer.
2	S_1	300	0,13 als Uranylacetat	140	1,5 g NH_4-karbonat, 3 g Ammonacetat	0,14 bis 0,09	2,6 bis 2,8	0,90 bis 0,93	95	50	A. Fischer.

Das Ende der Fällung wird durch Auffüllen mit destilliertem Wasser festgestellt. Die Fällung dauert etwa 1 Stunde. Das Uranoxydhydrat wird mit heißem Wasser gewaschen und im elektrischen Schalenofen oder Gebläse bei 800—1000° in U_3O_8 übergeführt.

Die Fällung des Molybdäns erfolgt nach Einengen des Flüssigkeitsvolumens wie bei Molybdän (S. 255) beschrieben.

Gruppe V.

Erdalkali- und Alkalimetalle.

Literatur.

(a) Th. P. Mc Cutcheon, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1445 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 2074.

(b) H. S. Lukens und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1455 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 2075.

(c) Th. P. Mc Cutcheon und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1460 (1907); Chem. Zentralbl. **1907** II, 2076.
(d) J. S. Goldbaum und E. F. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, **1705** (1908) und **31**, 900 (1909).

Mit Hilfe der Hildebrandschen Zelle lassen sich die Erdalkali- und Alkalimetalle von solchen Metallen trennen, die während der Elektrolyse im Innenraum der Zelle als Hydroxyde abgeschieden werden (vgl. S. 127 und 259).

Barium.

1. Trennung des Bariums von Gruppe V.

Barium-Aluminium. Die Bedingungen für die Trennung des Bariums von Aluminium sind identisch mit denjenigen für die Trennung von *Eisen* (siehe Tabelle 124, S. 377). Lukens und E. F. Smith erhielten folgende Resultate.

Tabelle 119.
Analysendaten.

Nr.	angew. Ba	gef. Ba	Diff. mg	anwes. Al	Analytiker u. Literaturzeichen
1	0,0455	0,0454	− 0,1	0,0199	Lukens u. E. F. Smith (b)
	0,0455	0,0453	− 0,2	0,0199	

Barium-seltene Erden. Bei diesen Trennungen wird es nötig, in den Innenraum der Hildebrandschen Zelle etwas Salzsäure hinzuzugeben, sowie den äußeren Raum mit titrierter Säure zu beschicken. Die zur Trennung erforderlichen Bedingungen sind in Tabelle 120 (S. 375) enthalten.

Barium-Erdalkalien. Da nach den Untersuchungen von A. Coehn und W. Kettembeil[1]) die Zersetzungsspannungen der Erdalkalichloride an Quecksilberkathoden in Abständen von 0,2 Volt von Barium zu Strontium zu Calcium aufeinander folgen, ist die fraktionierte Fällung prinzipiell möglich. Die Trennung Strontium-Calcium erweist sich zwar als subtil[2]), wohingegen diejenige Barium-Calcium leicht ausführbar ist. Da sich zudem Calcium und Magnesium

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 198 (1903).
[2]) Die Trennung der drei Erdalkalimetalle voneinander gelang J. S. Goldbaum und E. F. Smith in der Hildebrandschen Zelle nicht (Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 900 (1909).

Tabelle 120 [1]).

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Tou-ren-zahl	angew. Ba in g	anwes. g	Vol. ccm	Amp.	Volt Klemmen-spannung	Volt Kathoden-potential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literatur-zeichen
1	Z_2	300	0,07 als $BaCl_2$	0,13 $ThCl_4$	50	0,4 bis 0,02	5	—	gew.	—	Mc Cutcheon (a)
2	Z_2	300	0,07 als $BaCl_2$	0,1 $CeCl_3$	50	0,4 bis 0,02	5	—	gew.	120	Mc Cutcheon (a)
3	Z_2	300	0,07 als $BaCl_2$	0,05 $LaCl_3$	50	0,3 bis 0,01	5	—	gew.	—	Mc Cutcheon (a)
4	Z_2	300	0,07 als $BaCl_2$	0,15 Neodym-chlorid	50	0,5 bis 0,01	5	—	gew.	120	Mc Cutcheon (a)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Ba	gef. Ba	Diff. mg	anwes. Metallsalz	Analytiker
1	0,0691	0,0689	− 0,2	0,13 $ThCl_4$	Mc Cutcheon
2	0,0685	0,0684	− 0,1	0,10 $CeCl_3$	
3	0,0691	0,0689	− 0,2	0,05 $LaCl_3$	
4	0,0691	0,0693	+ 0,2	0,15 Neodym-chlorid	

im Innenraum der Hildebrandschen Zelle als Hydroxyde abscheiden, während Barium als Amalgam in den Außenraum gelangt, kann diese zur Trennung des Bariums von Calcium und Magnesium benutzt werden. Nach Lukens und Smith wird Magnesium quantitativ als Hydroxyd abgeschieden, Calcium jedoch nur bei Gegenwart von Magnesium, so daß sich Barium entweder nur von Magnesium allein oder von Calcium und Magnesium, nicht jedoch von Calcium allein nach dem Hildebrandschen Prinzip trennen läßt.

Barium-Magnesium. Es ist erforderlich, in den Innenraum der Zelle einige Tropfen Salzsäure hinzuzugeben, während sich im Außenraum nur die übliche Chlornatriumlösung [2]) zu befinden braucht. Die von Lukens und E. F. Smith ermittelten Bedingungen sind in Tabelle 121 (S. 376) wiedergegeben.

[1]) In den Tabellen 120—136 ist zwecks besserer Uebersicht die Rubrik Elektrolyt weggelassen, da letzterer nur eine Auflösung der angewandten und anwesenden Metallsalze in Wasser ist (vgl. Fußnote S. 262). Etwaige Zusätze sind im Text erwähnt.

[2]) Vgl. S. 129.

Tabelle 121.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ba in g	anwes. Mg in g	Vol. ccm	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	Z_2	300	0,05—0,23 als $BaCl_2$	0,04 als $MgCl_2$	50	0,3	3,5 bis 4,0	—	gew.	—	Lukens u. Smith (b)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Ba	gef. Ba	Diff. mg	anwes. Mg	Analytiker
1	0,0455	0,0456	+ 0,1	0,0358	Lukens u.
	0,2277	0,2275	− 0,2	0,0358	E. F. Smith

Barium-Magnesium und *Calcium*. Unter den für die Trennung des Bariums von Magnesium angegebenen Bedingungen läßt sich auch Barium von Magnesium und Calcium trennen, wobei Lukens und Smith folgende Werte erhielten:

Tabelle 122.

Analysendaten.

Nr.	angew. Ba	gef. Ba	Diff. mg	anwes. Mg	anwes. Ca	Analytiker und Literaturzeichen
	0,0455	0,0454	− 0,1	0,0210	0,0222	Lukens u.
	0,0910	0,0912	+ 0,2	0,0210	0,0222	Smith (b)

2. *Trennung des Bariums von Gruppe IV.*

Barium-Uran. In dieser Gruppe ist nur die Trennung von Uran untersucht. Mc. Cutcheon stellte dabei folgendes fest. Das im Innenraum der Zelle entstehende Uranoxydhydrat hat die Eigenschaft, Barium einzuschließen. Um letzteres quantitativ abzuscheiden, ist es daher erforderlich, der Innenlösung wenige Tropfen Salzsäure hinzuzugeben. Die Außenlösung der Zelle wird mit titrierter Salzsäure in geringem Ueberschuß versetzt. Die Bedingungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 123.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ba in g	anwes. U in g	Vol. ccm	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	Z_2	300	0,07 als $BaCl_2$	0,1 als UO_2Cl_2	50	0,15 bis 0,01	5	—	gew.	60	Mc Cutcheon (a)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Ba	gef. Ba	Diff. mg	Analytiker
1	0,0685	0,0688	+ 0,3	Mc Cutcheon
	0,0685	0,0682	— 0,3	

3. *Trennung des Bariums von Gruppe III.*

Barium-Eisen. Untersucht ist nur die Trennung des Bariums von Eisen. Die von Lukens und Smith ermittelten Bedingungen sind in Tabelle 124 zusammengestellt.

Tabelle 124.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Ba in g	anwes. Fe in g	Vol. ccm	Amp.	Volt		Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
							Klemmenspannung	Kathodenpotential			
1	Z_2	300	0,05 als $BaCl_2$	0,03 als $FeCl_3$	50	0,3	3,0 bis 5,0	—	gew.	40—60	Lukens u. Smith (b)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Ba	gef. Ba	Diff. mg	anwes. Fe	Analytiker
1	0,0455	0,0452	— 0,3	0,0276	Lukens u. Smith
	0,0455	0,0456	+ 0,1	0,0276	

Strontium.

1. Trennung des Strontiums von Gruppe V.

Strontium-Aluminium. Die Trennung des Strontiums von Aluminium läßt sich unter denselben Bedingungen vornehmen wie diejenige des Bariums von diesem Metall bzw. von Eisen (vgl. Tabelle 124). Die von Lukens und Smith erhaltenen Resultate sind folgende.

Tabelle 125.
Analysendaten.

Nr.	angew. Sr	gef. Sr	Diff. mg	anwes. Al	Analytiker und Literaturzeichen
1	0,0221	0,0220	− 0,1	0,0199	Lukens u. Smith (b)
	0,0221	0,0221	± 0	0,0199	

Ueber die Trennung des Strontiums von den seltenen Erden ist nichts bekannt.

Strontium-Erdalkalien. Die Trennung des Strontiums von Calcium und Magnesium basiert auf demselben Prinzip wie die des Bariums von diesen Metallen und läßt sich auf dieselbe Weise ausführen [1]). Lukens und E. F. Smith erhielten dabei folgende Resultate.

Tabelle 126.
Analysendaten.

Nr.	angew. Sr	gef. Sr	Diff. mg	anwes. Mg	anwes. Ca	Analytiker und Literaturzeichen
1	0,0221	0,0220	− 0,1	0,0358	0,0220	Lukens u. Smith (b)
2	0,0565	0,0563	− 0,2	0,0210	0,0220	
	0,0565	0,0565	± 0	0,0210	0,0220	

2. Trennung des Strontiums von Gruppe IV.

Strontium-Uran. Mc. Cutcheon nimmt die Trennung des Strontiums von Uran mit Hilfe der Hildebrandschen Zelle unter folgenden Bedingungen vor, wobei im übrigen wie bei der Trennung des Bariums von Uran verfahren wurde (siehe S. 376).

[1]) Vgl. Tabelle 121 (S. 376).

Tabelle 127.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Sr in g	anwes. g	Vol. ccm	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min	Autor und Literaturzeichen
1	Z_2	300	0,05 als $SrBr_2$	0,1 UO_2Cl_2	50	0,4 bis 0,02	5	—	gew.	120	Mc Cutcheon (a)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Sr	gef. Sr	Diff. mg	anwes. UO_2Cl_2	Analytiker
1	0,0513 0,0513	0,0510 0,0513	− 0,3 ± 0	0,1000 0.1000	Mc Cutcheon

3. Trennung des Strontiums von Gruppe III.

Strontium-Eisen. Die Trennung des Strontiums von Eisen gelingt unter denselben Bedingungen wie die des Bariums von diesem Metall (vgl. Tabelle 124, S. 377). Lukens und Smith fanden folgende Resultate.

Tabelle 128.

Analysendaten.

Nr.	angew. Sr	gef. Sr	Diff. mg	anwes. Fe	Analytiker und Literaturzeichen
1	0,0565 0,0565	0,0562 0,0565	− 0,3 ± 0	0,0276 0,0276	Lukens u. Smith (b)

Kalium.

1. Trennung des Kaliums von Gruppe V.

Kalium-Aluminium. Die Trennung des Kaliums von Aluminium verläuft nach Lukens und Smith wie diejenige des Bariums von Aluminium bzw. Eisen (vgl. Tabelle 124, S. 377) und ergibt folgende Resultate.

Tabelle 129.
Analysendaten.

Nr.	angew. K	gef. K	Diff. mg	anwes. Al	Analytiker und Literaturzeichen
1	0,0580 0,0580	0,0579 0,0582	−0,1 +0,2	0,0199 0,0199	Lukens u. Smith (b)

Kalium-Calcium und *Magnesium*. Die Trennung des Kaliums von Calcium und Magnesium läßt sich ohne besondere Vorsichtsmaßregeln nach folgenden von Lukens und Smith ermittelten Bedingungen durchführen.

Tabelle 130.
a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. K in g	anwes. g	Vol. ccm	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	Z_2	300	0,06 als KCl	0,02 Ca als $CaCl_2$ + 0,02 Mg als $MgCl_2$	50	0,25	3,5	—	gew.	50	Lukens u. Smith (b)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. K	gef. K	Diff. mg	anwes. Ca u. Mg	Analytiker
1	0,0580 0,0580	0,0579 0,0583	−0,1 +0,3	0,0222 Ca 0,0210 Mg	Lukens u. Smith

2. *Trennung des Kaliums von Gruppe IV.*

Kalium-Uran. Mc. Cutcheon ermittelte folgende Bedingungen für die Trennung des Kaliums von Uran.

Tabelle 131.
a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. K in g	anwes. g	Vol. ccm	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	Z_2	300	0,07 als KCl	0,1 UO_2Cl_2	50	0,5 bis 0,01	3—5	—	gew.	120	Mc Cutcheon (a)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. K	gef. K	Diff. mg	anwes. UO_2Cl_2	Analytiker
1	0,0768 0,0768	0,0766 0,0771	— 0,2 + 0,3	0,1000 0,1000	Mc Cutcheon

3. *Trennung des Kaliums von Gruppe III.*

Kalium-Eisen. Die Trennung des Kaliums von Eisen gelingt nach Lukens und Smith unter den für die Trennung des Bariums angegebenen Bedingungen.

Tabelle 132.
Analysendaten.

Nr.	angew. K	gef. K	Diff. mg	anwes. Fe	Analytiker und Literaturzeichen
1	0,0580 0,0580	0,0579 0,0582	— 0,1 + 0,2	0,0276 0.0276	Lukens u. Smith (b)

Natrium.

1. *Trennung des Natriums von Gruppe V.*

Natrium-Aluminium. Lukens und Smith bewirken die Trennung des Natriums von Aluminium wie diejenige des Bariums von Aluminium und von Eisen (vgl. Tabelle 124, S. 377) und erhalten folgende Ergebnisse.

Tabelle 133.
Analysendaten.

Nr.	angew. Na	gef. Na	Diff. mg	anwes. Al	Analytiker und Literaturzeichen
1	0,0474 0,0474	0,0473 0.0475	— 0,1 + 0,1	0,0199 0,0199	Lukens u. Smith (b)

Natrium-Calcium und *Magnesium.* Die Bestimmung des Natriums bei Gegenwart von Calcium und Magnesium gelingt nach Lukens und Smith unter den für die Bestimmung des Kaliums unter gleichen Verhältnissen angegebenen Versuchsgrößen (vgl. Tabelle 130, S. 380). Es ergaben sich folgende Resultate.

Tabelle 134.

Analysendaten.

Nr.	angew. Na	gef. Na	Diff. mg	anwes. Ca u. Mg	Analytiker und Literaturzeichen
1	0,0474 0,0474	0,0476 0,0471	+ 0,2 — 0,3	0,0222 Ca 0,0210 Mg	Lukens u. Smith (b)

2. Trennung des Natriums von Gruppe IV.

Tabelle 135.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektrodentype	Tourenzahl	angew. Na in g	anwes. g	Vol. ccm	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	Z_2	300	0,05 als NaCl	0,1 UO_2Cl_2	50	0,3 bis 0,02	3—5	—	gew.	180	Mc Cutcheon (a)

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Na	gef. Na	Diff. mg	anwes. UO_2Cl_2	Analytiker
1	0,0461 0,0461	0,0459 0,0463	— 0,2 + 0,2	0,1000 0,1000	Mc Cutcheon

Natrium-Uran. Natrium läßt sich analog dem Kalium nach den Versuchen Mc. Cutcheons von Uran trennen (Tabelle 135, S. 382).

Lithium.

Trennung des Lithiums von Gruppe IV.

Lithium-Uran. Nach Mc. Cutcheon läßt sich auch Lithium unter ähnlichen Bedingungen wie Kalium uud Natrium von Uran trennen. Tabelle 136, S. 383 enthält die darauf bezüglichen Angaben.

Die Trennung der Alkalimetalle voneinander haben J. S. Goldbaum und E. F. Smith (d) ebenfalls in der Hildebrandschen Zelle durchgeführt. Sie bestimmen für die von ihnen gewählten Bedingungen wie Konzentration der Lösung, Oberfläche der Kathode,

Tabelle 136.

a) Bedingungen.

Nr.	Elektroden-type	Tourenzahl	angew. Li in g	anwes. g	Vol. ccm	Amp.	Volt Klemmenspannung	Volt Kathodenpotential	Temp.	Dauer Min.	Autor und Literaturzeichen
1	Z_2	300	0,014 als LiCl	0,1 UO_2Cl_2	50	0,03 bis 0,02	5	—	gew.	120	Mc Cutcheon

b) Analysendaten.

Nr.	angew. Li	gef. Li	Diff. mg	anwes. UO_2Cl_2	Analytiker
1	0,0140	0,0143	+ 0,3	0,1000	Mc Cutcheon

Abstand der Elektroden und Tourenzahl der Anode, den Punkt (Spannung und Stromstärke) der beginnenden Zersetzung. Dieser unterliegt in einem Gemisch von KCl und NaCl letzteres von beiden zuerst. Hält man also die Spannung oberhalb dieses Punktes, so findet nur die Zersetzung von NaCl statt. Wegen Einzelheiten der Ausführung sei auf die Originalveröffentlichung verwiesen.

Die Methode eignet sich zur Trennung kleiner Alkalimetallmengen, wie sie in Silikaten vorkommen.

Sie kann auch zur Trennung des Natriums von Ammonium, Caesium, Rubidium und Lithium und des Kaliums von Rubidium, Caesium und Lithium, sowie des Caesiums von Rubidium dienen.

C. Praktische Beispiele.

Literatur.

(a) Fr. F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903); Chem. Zentralbl. 1903 II, 1210.
(b) E. S. Shepherd, Journ. Physikal. Chem. 7, 568 (1903); Chem. Zentralbl. 1904 I, 210.
(c) L. H. Ingham, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1269 (1904); Chem. Zentralbl. 1904 II, 1758.
(d) R. O. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1270 (1905); Chem. Zentralbl. 1905 II, 1740.
(e) G. Kroupa, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 54, 26 (1906).

(f) A. Fischer, Chem.-Ztg. 31, 25 (1907).
(g) Julia Langness, Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 459 (1907); Chem. Zentralbl. 1907 II, 53.
(h) A. Fischer, Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 591 (1909).
(i) W. D. Treadwell, Chem.-Ztg. 36, 961 (1912).
(k) E. Mengler, Chem.-Ztg. 43, 729 (1919) und 45, 136 (1921); siehe auch R. Müller daselbst.
(l) H. Biltz, Ber. deutsch. chem. Ges. 58, 913 (1925).
(m) A. Fischer u. Saxer, siehe A. Classen, „Quant. Analyse durch Elektrolyse" 6. Aufl., 1920, S. 308.
(n) J. W. Springer, Zeitschr. f. anal. Chem. 65, 315 (1925).
(o) W. J. van Heteren und H. van der Waerden, Chem. Weekblad 6, 157 (1911); Chem. Zentralbl. 1911 I, 1115.
(p) M. S. Losanitsch, Monatshefte f. Chem. 35, 307 (1914).
(q) E. Schürmann und H. Arnold, Mitt. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde-West 27, 470 (1909).
(r) F. Foerster, Zeitschr. f. Elektrochem. 27, 10 (1921).
(s) G. Kemmerer, Journ. Ind. Eng. Chem. 2, 357 (1910); Chem. Zentralbl. 1910, II, 1780.
(t) E. B. Spear und S. S. Strahan, Journ. Ind. Eng. Chem. 4, 889 (1912); Chem. Zentralbl. 1913 I, 1064.
(u) C. S. Tatlock, Zeitschr. anal. Chem. 48, 433 (1909).
(v) J. G. Fairchild, Journ. Ind. Eng. Chem. 3, 902 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 1335.
(w) L. Bertiaux, Ann. Chim. analyt. appl. 18, 217 (1913); Chem. Zentralbl. 1913, II, 618.
(x) Utz, Farbenzeitg. 18, 18 (1912); Chem. Zentralbl. 1912 II, 1788.
(y) J. Milbauer und J. Setlik, Journ. prakt. Chem. [2] 99, 85 (1919).
(z) K. Seel, Zeitschr. angew. Chem. 37, 541 (1924).

Die Schnellmethoden haben, soweit es sich um leicht bestimmbare, technisch wichtige Metalle, wie z. B. Kupfer, Zink, Nickel, Blei und andere handelt, ihren Eingang in die Laboratorien der chemischen und hüttenmännischen Praxis längst gefunden[1]. Es werden nicht nur Einzelfällungen ausgeführt, nachdem durch die vorhergehenden Operationen andere störende Bestandteile auf dem gewohnten Wege entfernt sind, sondern es werden auch Trennungen vorgenommen, welche nicht nur einzelne Metalle, sondern auch ganze Gruppen von Metallen voneinander scheiden. Es werden auch ganze Analysen nur elektroanalytisch durchgeführt und schließlich wird von der Möglichkeit der gleichzeitigen kathodischen und anodischen Fällung Gebrauch gemacht (Messing).

Es ist nicht möglich, die in den vielen Einzelfällen bekannt-

[1] Siehe die Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft deutscher Metallhütten- und Bergleute, Berlin; Selbstverlag 1924 und 1926.

gegebene Anwendung einer Schnellmethode hier mitzuteilen, vielmehr sollen nur einige praktisch wichtige Beispiele angeführt werden.

Für eine Reihe der folgenden Beispiele hat A. Fischer Untersuchungsmethoden unter ausschließlicher Benutzung von Schnellmethoden aufgestellt und mit einigen Ausnahmen durchgeprüft.

Die Anordnung der dem praktischen Bedürfnis entsprechenden Beispiele schließt sich der getroffenen Einteilung der Metalle möglichst an (vgl. S. 129 und 130).

Bronze.

(Trennung von Sn, Cu, Pb, Zn und Fe.)

Für die Analyse von Bronzen, welche in Spezialfällen außer den genannten Metallen auch noch Mangan und Phosphor enthalten, kommen im wesentlichen zwei verschiedene Gänge in Betracht, je nachdem, ob es auf die genaue Bestimmung des Zinngehaltes ankommt oder nicht. In dem letzteren Falle genügt es, die durch Aufschließen mit Salpetersäure erhaltene Zinnsäure mit ihren Verunreinigungen auszuwägen, für den ersteren müssen diese durch weiteren Aufschluß der Zinnsäure von ihr getrennt werden, wenn man es nicht vorzieht, die Bildung der Zinnsäure ganz zu umgehen.

Die Möglichkeit hierzu, um mit diesem Wege zu beginnen, hat A. Fischer (h) aufgetan. Man löst 0,5—0,6 g der sehr feinen und von Eisensplittern und Fett befreiten Feilspäne in einer schwach erwärmten Lösung von 5 g Weinsäure und 1 g Monochloressigsäure in etwa 30 ccm Wasser, während man 2—2,5 ccm Salpetersäure (1,4) in kleinen Mengen allmählich hinzufügt. Alsdann macht man mit Natriumhydroxyd eben alkalisch, erwärmt auf 90°, säuert mit 2 g Weinsäure an und fällt das Kupfer gemäß den Angaben bei der Trennung Kupfer-Zinn bei einem Kathodenpotential von 0,6—0,8 Volt mit 2,0—0,1 Amp. in 20—30 Minuten (siehe S. 296). Die mit dem Waschwasser vereinigte kupferfreie Lösung wird auf 120 ccm konzentriert, mit Ammoniak neutralisiert und mit 5 g Ammonsulfat versetzt. Unter lebhaftem Rühren und schwachem Sieden während 5 Minuten wird nun Zinn mit 16 ccm frisch bereitetem Ammonsulfid und 2—3 g Natriumsulfid (krist.) gefällt und wieder gelöst. Die abgeschiedenen Sulfide von Blei, Eisen und Zink werden abfiltriert. Das Zinn wird aus der Sulfosalzlösung nach S. 187 bei 40—50° mit 3, später 5 Amp. auf den oben erhaltenen, vorher verzinnten Kupferniederschlag gefällt.

Die Sulfide werden in verdünnter Salpetersäure gelöst und in der Reihenfolge: Blei (als Sulfat), Eisen (als Hydroxyd), Zink (als Metall) gefällt.

Die erhaltenen Kupfer- und Zinnwerte sind nicht gerade ausgezeichnete, was bei der kleinen Einwage besonders bei zinnarmen Legierungen unangenehm ins Gewicht fällt. Größere Metallmengen lassen sich nur zum Nachteil der Elektrolyse in Lösung halten. Für diesen Fall kann man aber nach E. Busse[1]) das Zinn durch Lösen der Legierung (etwa 4% Sn) in sehr konzentrierter Salpetersäure (1,5) und allmählicher Zugabe von wenig Wasser sehr rein als Zinnsäure abscheiden.

Will man nun diesen, immerhin 5 Stunden beanspruchenden, Weg der Analyse nicht einschlagen, so läßt sich die durch Lösen der Legierung in gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure abgeschiedene Zinnsäure wie folgt reinigen. Man bringt das Filter samt der ausgewaschenen Zinnsäure in einen Kolben, fügt ein kleines Stück reines NaOH hinzu, übergießt mit wenig Wasser, so daß sich die Säure zum Natriumsalz löst. Zuviel NaOH ist zu vermeiden. Hierauf sättigt man mit Schwefelwasserstoff, filtriert, wäscht aus, säuert die Sulfostannatlösung mit Essigsäure an, filtriert abermals (neben Zinn — ev. auch Antimon- und Arsensulfid) und bringt das Zinn je nach einer der geeignet erscheinenden Methoden entweder mit einer heißen Oxalsäure-Ammonoxalatlösung (F. Henz)[2]) oder Schwefelalkali-Sulfitlösung (A. Fischer) in Lösung und fällt elektrolytisch[3]).

Die Sulfide von Blei, Eisen und Zink, welche auch Kupfer enthalten, bringt man mit verdünnter Salpetersäure in Lösung und hat nun die Möglichkeit, nach Zugeben der ersten salpetersauren Lösung der Legierung, welche die Hauptmenge an Kupfer enthält, Blei als Sulfat und anschließend daran Kupfer aus schwefelsaurer Lösung — nach Abrauchen der Salpetersäure — niederzuschlagen. Die Zinkfällung erfolgt aus der alkalisch gemachten Lösung nach Abdampfen des zugefügten Waschwassers und Abfiltrieren des Eisens. Man kann aber auch Kupfer und Blei gleichzeitig aus der salpetersauren Lösung unter Wahrung der von H. Biltz gefundenen Bedingungen fällen (siehe bei Messing, S. 392).

Wie man die geglühte unreine Zinnsäure durch Schmelzen mit

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 17, 63 (1878).

[2]) Zeitschr. anorg. Chem. 37, 40 (1903).

[3]) Die salzsaure Lösung ist in diesem Zusammenhang noch nicht erprobt.

Soda (resp. Bikarbonat) und Schwefel aufschließt, braucht hier nicht näher erläutert zu werden. Der wässerige filtrierte Aufschluß der Schmelze kann nach Zusatz von Sulfit zur Reduktion der Polysulfide der Zinnbestimmung unterzogen werden.

Handelt es sich endlich um eine nur angenäherte Gehaltsbestimmung, so wägt man die geglühte Zinnsäure, welche stets unregelmäßige, 1—2 mg betragende, Kupfermengen enthält, während man die salpetersaure Lösung nach Neutralisieren mit Ammoniak und Zusatz von 2 ccm HNO_3 (1,2) der Kupferbestimmung nach S. 133 unterzieht. Blei findet sich an der mit Glaskreuz versehenen Anode als Superoxyd vor und wird in bekannter Weise getrocknet und gewogen.

Zur Zinkbestimmung dampft man nach Zugabe von Schwefelsäure — der Zinkmenge entsprechend — ein und erhitzt, bis die bei der Kupferreduktion gebildeten Ammonsalze verjagt sind. Der Rückstand wird in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und Zink, nach Abscheidung des Eisens mit Ammoniak, nach einer der bei Zink genannten Methoden (S. 204 bis 217) bestimmt, wenn man es nicht überhaupt aus der Differenz der Prozentwerte gegen 100 errechnet.

Es sei hier noch erwähnt, daß A. Hollard die Kupferfällung in Gegenwart der unreinen Zinnsäure vornimmt, um den Kupfergehalt dieser mit der Hauptmenge niederzuschlagen.

Phosphorhaltige Legierungen liefern eine phosphorsäurehaltige Zinnsäure, welche jedoch nur dann alle Phosphorsäure enthält, wenn der Zinngehalt das 6—8fache des Phosphor(V)oxydgehaltes ausmacht.

Behandelt man die Zinnsäure, wie oben, mit starkem Alkali, so findet sich die Phosphorsäure im Filtrat der Sulfide von Zinn, Antimon und Arsen, worin sie bestimmt werden kann. Ein Mehr an Phosphor befindet sich in der ersten salpetersauren Lösung und muß bei der Eisenfällung berücksichtigt werden.

Zur Phosphorbestimmung zersetzt man 2—5 g der Legierung mit Salpetersäure und löst den feuchten Niederschlag durch Behandeln mit einer konz. heißen Lösung von 3—5 g kristallisierter Oxalsäure, verdünnt auf 100 ccm und fällt in der Siedehitze mit Schwefelwasserstoff, filtriert und wäscht mit schwefelsaurem Schwefelwasserstoffwasser. Aus dem Filtrat vertreibt man die Hauptmenge des Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen, macht mit KOH schwach alkalisch und fällt das Zinn nach S. 184, wobei ein phosphorfreier Niederschlag erhalten wird. In der zinnfreien Lösung zerstört man nach Zugabe von 10 ccm HNO_3 (1,4) die Oxalsäure durch Elektro-

lyse zwischen Platinelektroden während 1 Stunde und fällt die Phosphorsäure als Molybdatphosphat (W. D. Treadwell, op. cit. S. 220).

Das Mangan einer manganhaltigen Legierung findet sich in der salpetersauren Lösung derselben und bleibt nach der Kupfer- und Bleiabscheidung sowie nach der doppelten Eisenfällung neben Zink in ihr. Man trennt sie auf die S. 209 angegebene Weise, indem man durch Zusatz von Hydrazinsulfat zur essigsauren Lösung die gleichzeitige Abscheidung von Mangan verhindert und es in der zinkfreien Lösung als Phosphat oder Sulfid fällt.

Kupferhaltiger Pyrit oder Pyritabbrand.

(Trennung von Cu, Bi, Pb und Fe.)

Der Kupfergehalt von Pyriten und Kiesabbränden ist gegenüber dem Eisen so gering, daß eine direkte elektrolytische Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart des Eisens auf Schwierigkeiten stößt (vgl. S. 286 u. f.). Bei Gegenwart von Hydrazinsulfat läßt sich zwar nach S. 288 Kupfer in salpetersaurer Lösung genau von Eisen trennen, jedoch darf die Menge des letzteren 0,2—0,3 g auf 100 ccm nicht überschreiten.

W. D. Treadwell (i) fällt aus ammoniakalisch weinsaurem Elektrolyt wie folgt:

Man schließt 1—4 g des feingepulverten Pyrits in einer bedeckten Porzellanschale mit 10—40 g Königswasser nach J. Lefort (3 Vol. konz. HNO_3 und 1 Vol. konz. HCl) auf. Sowie die Reaktion nachläßt, erwärmt man, dampft schließlich auf ein kleines Volumen ein und spült mit etwa 100 ccm Wasser in einen Elektrolysierbecher. Als Rückstand bleibt die meist weiß gefärbte Gangart. Man neutralisiert nun mit konz. NH_3 bis zur beginnenden Trübung, fügt 8 bis 12 g Seignettesalz und 20 ccm konz. NH_3 hinzu und fällt das Kupfer auf mäßig rasch rotierende Netzelektrode bei 2 Volt Badspannung in 1—1½ Stunden oder am besten durch Zusatz von 2 g Hydrazinsulfat am kurzgeschlossenen Bleisammler mit 3,5—0,5 Amp. in ½ Stunde. Man löst den stets eisenhaltigen Niederschlag in 2 ccm konz. HNO_3, vertreibt die salpetrigen Gase durch Kochen und fällt nun das Kupfer rein nach S. 288, Tabelle 92 Nr. 3. Der bei Pyriten in Frage kommende Arsen- und Bleigehalt beeinträchtigt die Kupferbestimmung nicht.

Ein weiteres Verfahren, welches die Kupferfällung ohne vorherige Abscheidung auf anderem Wege ermöglicht, teilt E. Mengler mit (k).

Danach werden 5 g des feinpulverisierten und bei 100° getrockneten Kieses in einem schräg gestellten Erlenmeyerkolben mit 50 ccm HNO_3 (1,2) allmählich in Lösung gebracht. Sobald die heftige Reaktion vorbei ist, wird erhitzt und abgedampft, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Der trockene Salzrückstand wird in 50 ccm HCl (1,19) aufgelöst. Nach Reduktion des Eisens und Entfernung des Arsens durch Zugabe von 2 g Natriumhypophosphit (NaH_2PO_2) gelöst in 5 ccm Wasser und durch Eintrocknen wird mit 7 ccm konz. Schwefelsäure und etwas Salpetersäure wieder bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Die trockene Masse wird mit heißem Wasser aufgenommen, nach dem Erkalten Bleisulfat und sonstige Rückstände abfiltriert und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird nun mit 1 g Citronensäure und 2 g Ammonnitrat versetzt, auf etwa 200 ccm verdünnt und das Kupfer auf einen Platinzylinder mit $ND_{100} = 0,15—0,2$ Amp. niedergeschlagen. Vorhandene kleine Bleimengen werden sowohl anodisch wie auch kathodisch abgeschieden.

Für Schiedsanalysen und Kaufanalysen ist eine nochmalige Fällung erforderlich, für Betriebsanalysen gewöhnlich nicht.

Im ersteren Falle löst man das niedergeschlagene Kupfer in heißer verdünnter Salpetersäure, versetzt die erkaltete Lösung mit etwas Schwefelsäure und fällt das Kupfer erneut mit 0,13 Amp. Für arsen- und bleifreie Kiese (5 g), welche man in 50 ccm HNO_3 (1,2) und 20 ccm 50%iger H_2SO_4 löst und zur Trockne verdampft, erübrigt sich nach Aufnahme mit Wasser und Filtration die Behandlung mit Hypophosphit und die Wiederholung der Kupferfällung.

Die angegebenen Stromdichten sind ohne Frage auffallend klein, und dürften sich auch höhere anwenden lassen. In vielen Fällen wird eine der in Tabelle 23 oder 24 angegebenen Bedingungen Anwendung finden können. Man vermeide aber eine zu hohe Stromstärke, da sonst eine Zersetzung des Nitrates erfolgt.

E i s e n r e i c h e K u p f e r s c h l a c k e n (3 g fein gepulvert) übergießt man in einer Porzellanschale mit 15 ccm HCl, mischt und fügt 5 ccm HNO_3 hinzu. Nach etwa 5 Minuten langem Kochen vermischt man den etwas erkalteten Inhalt der Schale mit 4 ccm konz. H_2SO_4 und verdampft bis zum Auftreten der weißen Schwefelsäurenebel. Dann wird mit 30 ccm H_2O verdünnt, genau 1 ccm HNO_3 hinzugefügt, aufgekocht und filtriert. Das Filtrat wird auf 150 ccm verdünnt, auf 50—55° erwärmt und mit $ND_{100} = 3$ Amp. in der Schale bei 400 bis 500 Touren der Anode elektrolysiert. Die Kupferabscheidung dauert

35—40 Minuten. Diese von A. M. Fairlie und A. J. Bone[1]) ermittelten Bedingungen gelten für Schlacken mit 40—50% Eisen(II)oxyd. Bei geringerem Eisengehalt darf der Gehalt an Salpetersäure größer sein, so für Konverterrohkupfer bei 5 g Einwage 2,5 ccm, wie man hier auch mit stärkerem Strom (5 Amp.) während etwa 2 Stunden elektrolysieren kann.

W. C. Blasdale und W. Cruess[2]) haben die Bedingungen der Kupferfällung in Pyriten an synthetischen Gemischen aus den möglichen Bestandteilen studiert. Sie fällen das Kupfer (0,2 g) nach sorgfältiger Beseitigung des Bleies (als Sulfat) neben 0,4 g Fe und bei Abwesenheit von Arsen auf das Winklersche Drahtnetz (80 qcm Oberfläche) im ruhenden Elektrolyten mit 0,75 Amp. in 90 Minuten aus 100 ccm Volumen des nicht mehr als 5 ccm konz. H_2SO_4 und keine Salpetersäure enthaltenden Elektrolyten. Als Anode dient eine zylindrisch gebogene Platinspirale. Bei Gegenwart von Arsen — in der fünfwertigen Stufe — wird der Niederschlag in HNO_3 gelöst und neu gefällt oder aber — bei kleinen Arsenmengen von 0,01 g — werden bei der nur einmaligen Fällung 1—2 ccm HNO_3 und 5 g Harnstoff zugesetzt.

Kupfererz.

Enthält das Erz keine Metalle, welche wie As, Sb, Bi und Pb die Kupferfällung stören, so dürfte sich beim Lösen in Salpetersäure aus dieser oder, beim Lösen in Königswasser, nach Abrauchen mit Schwefelsäure und Aufnehmen mit Wasser, auch aus dieser Lösung das Metall nach einer der in Tabelle 23 oder 24 angegebenen Bedingungen fällen lassen. Sind störende Metalle vorhanden, so kann man entweder das Kupfer zunächst auf anderem Wege ausfällen oder aber eine erste unreine elektrolytische Fällung lösen und aufs neue niederschlagen.

Zum ersten fällt D. J. Demorest[3]) das Metall als Kupfer(I)-rhodanid, löst in Salpetersäure, zerstört den Rhodankomplex durch Kochen und fällt dann an Gitterkathode aus 125 ccm mit 3 Amp. und 3 Volt.

H. Daneel[4]) schlägt es zum anderen aus der salpetersauren

[1]) Electrochem. and Metallurg. Ind. 6, 19, 58 (1908); durch A. Classen, op. cit. 1920, S. 78, 303.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1264 (1910).

[3]) Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 216 (1913).

[4]) Privatmitteilungen an A. Classen, op. cit. 1920, S. 306.

Lösung unbekümmert um die Fremdmetalle und die schwammige Beschaffenheit des Kupfers nieder, wäscht bei nur einmaligem Ersatz der Lösung durch Wasser ohne Stromunterbrechung, wenn auch nur unvollständig, aus, jedoch so, daß kein Verlust an Kupfer eintritt. Durch Uebergießen des in der Schale befindlichen Kupferschwammes wird dieser in Lösung gebracht, die Schale zur Anode gemacht und das Metall auf die Siebelektrode (ähnlich der in Fig. 27, S. 95 abgebildeten Korbanode) gefällt. Der nun erhaltene Niederschlag ist genügend rein. Ist das Mineral arsenhaltig, so erfolgt die zweite Fällung besser aus dem ammoniakalischen Elektrolyt nach Auflösen in Salpetersäure.

Messing (Muntzmetall usw.)

(Trennung von Cu, Zn, Fe und Pb.)

In Messing sind außer Kupfer und Zink kleinere Mengen Eisen und Blei zu bestimmen. Während man somit den Gehalt an Kupfer und Zink zweckmäßig in einer kleineren Einwage feststellt, ermittelt man denjenigen von Blei und Eisen in einer besonderen größeren Menge.

Auf die Bestimmung des Zinks wird in der Praxis häufig verzichtet. In diesem Falle geht man in folgender Weise vor. Man löst 0,4—0,6 g Messing in einer Elektrolysenschale möglichst in der berechneten Menge Salpetersäure und etwas Wasser. Nach dem Austreiben der Stickoxyde wird die Flüssigkeit durch Ammoniak nahezu neutralisiert und das Kupfer nach Zusatz von 1 ccm Salpetersäure (1,2) nach Nr. 6, Tabelle 23 (S. 133) in 20—23 Minuten gefällt. Bei genügend hoher Tourenzahl der Anode ist selbst bei konstant gehaltener Stromstärke von 3—4 Amp. eine gleichzeitige Abscheidung von Zink nicht zu befürchten (vgl. S. 289). Nach Beendigung der Reduktion entfernt man den Elektrolyten so schnell wie möglich aus der Schale, wäscht das Kupfer aus, trocknet und wägt es.

Zur Bestimmung des Bleis und Eisens werden 2—3 g der Legierung in der berechneten Menge Salpetersäure gelöst. Nach Verjagen der Stickoxyde neutralisiert man die Lösung durch Ammoniak, versetzt mit 20 ccm Salpetersäure (1,2) und scheidet das Blei bei einer Anfangstemperatur von 60—70° mit 1,0—1,5 Amp. nach S. 367 in einer Stunde auf der Anode als Bleisuperoxyd ab. Letzteres wird bei 200° getrocknet und sodann gewogen. Unterbricht man sofort nach Schließen des Stromes das Erwärmen, so ist nach dieser Zeit auch

nahezu sämtliches Kupfer abgeschieden. Zur Bestimmung des Eisens wird die von Blei befreite Lösung mit Ammoniak versetzt. Das Eisenhydroxyd wird abfiltriert und die Fällung wiederholt. Die Menge des Eisens kann schließlich gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt werden.

Blei, Kupfer und Eisen lassen sich auch in einer einzigen größeren Einwage unter Anwendung der Elektroden NN_1 schnell bestimmen. Man löst zu diesem Zweck in einem etwa 200 ccm fassenden Becherglase 3—4 g Messingspäne in etwa 15 ccm Salpetersäure (1,4) und 15 ccm Wasser auf, verjagt die salpetrige Säure und versetzt die Lösung der Nitrate noch mit 8 ccm Salpetersäure (1,4). Hierauf elektrolysiert man die 60° warme Lösung bei einem Volumen von 85 ccm und einer Tourenzahl des Rührers von 800/Min. zunächst 10 Minuten lang mit 3,0 Amp., nach welcher Zeit das gesamte Blei als Superoxyd abgeschieden wird. Hierauf verdünnt man die Lösung, ohne das Blei(IV)oxyd herauszunehmen, auf etwa 130—140 ccm und scheidet das Kupfer aus der 20—30° warmen Lösung bei 3—4 Amp. und 2,5—2,8 Volt Klemmenspannung in 60 Minuten quantitativ ab. Man nimmt die Elektroden nunmehr heraus, spritzt dieselben vorsichtig ab, trocknet und wägt sie in bekannter Weise. In der von Kupfer und Blei befreiten Lösung fällt man das Eisen doppelt durch Ammoniak und wägt es als Eisenoxyd. H. Biltz (1) beobachtete bei dieser Arbeitsweise zu niedrige und wechselnde Bleiwerte, ja sogar ein gänzliches Verschwinden des Bleiniederschlages, obgleich er anfänglich auftrat. Der Grund hierzu wurde in der Bildung von salpetriger Säure gefunden, welche, bei der Kupferreduktion entstehend, das Superoxyd löst. Durch Zusatz von Harnstoff wird sie unschädlich gemacht.

Die Arbeitsweise von Biltz, welche man auch bei bewegtem Elektrolyt anwenden kann, ist kurz folgende. Lösen von etwa 0,8 g Späne in einem 250 ccm Becher in 12 ccm konz. HNO_3 und 8 ccm H_2O, Auskochen der Stickoxyde, mit Wasser auf etwa 70 ccm verdünnen und bei 2,3—2,5 Volt elektrolysieren. Kathode: zylindrisches Drahtnetz von 3½ cm Durchmesser, Anode: angerauhtes Platinblechzylinderchen von etwa 2 cm Durchmesser. Beide Elektroden 5 cm hoch, tauchen aber nur zum Teil ein. Nach 1½ Stunde Lösung von 1 g Harnstoff in 10 ccm H_2O zusetzen, nach weiterer ½ Stunde 100 ccm heißes Wasser. Die Elektrolyse ist bis zur völligen Kupferabscheidung durchzuführen. Blei kommt als PbO zur Auswage. Eisen wird wiederholt mit konz. Ammoniak gefällt und Zink wird als Am-

monphosphat abgeschieden. Dauer der Bestimmung bei bewegtem Elektrolyt (nach Frary) 7 Stunden.

Will man den Zinkgehalt der Legierung elektrolytisch feststellen, so sind drei Wege möglich[1]).

1. Man dampft die von Kupfer befreite salpetersaure Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure so weit ein, bis die Salpetersäure ausgetrieben ist, versetzt den Rückstand mit Natriumhydroxyd und elektrolysiert nach Filtration des Eisenhydroxyds nach Nr. 6, Tabelle 57 (S. 215). Man kann das Zink auch bei Gegenwart des suspendierten Eisenhydroxyds abscheiden, muß es jedoch hinterher in Schwefelsäure lösen und durch Kaliumpermanganat das darin enthaltene Eisen bestimmen.

2. Da das Eindampfen der zu einem größeren Volumen angewachsenen entkupferten Lösung beschwerlich ist, so empfiehlt es sich mehr, die vorauszuschickende Abscheidung des Kupfers in schwefelsaurer Lösung vorzunehmen.

Man dampft die salpetersaure Lösung des Messings nach Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure in einer kleinen Schale bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe ein, bringt die Lösung in ein kleines Becherglas und fällt das Kupfer nach Nr. 4 oder 7, Tabelle 24 (S. 137) in etwa 10 Minuten. Gleichzeitig erscheint das gesamte Blei als Blei(IV)oxyd an der Anode.

Die von Kupfer und Blei befreite Flüssigkeit wird mit 3—5 g Natriumhydroxyd versetzt und das Zink nach Nr. 6, Tabelle 57 (S. 215) abgeschieden. Zur Prüfung, wieviel Eisen in das Zink übergegangen ist, löst man auch hier letzteres in verdünnter Schwefelsäure und bestimmt den Verbrauch an einer sehr verdünnten, eingestellten Permanganatlösung. Hat man das Eisenhydroxyd zuvor filtriert, so entfällt diese Prüfung, vorausgesetzt, daß man eisenfreies Natriumhydroxyd benutzt hat.

3. Man kann das mit Aufenthalt verbundene Eindampfen, sei es vor oder nach der Entkupferung, vermeiden und statt dessen die von Kupfer nach Nr. 6, Tabelle 23 (S. 133) mit Hilfe der Elektroden NN_1 befreite Lösung nach S. 274 zur Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak behandeln und das Zink nach Vertreiben des Ueberschusses an diesem Reagens nach S. 215 schnell abscheiden.

Die Bestimmung des Kupfers, Bleis und Eisens erfordert etwa 2½ Stunden. Die Ermittlung sämtlicher Metalle nach dem oben be-

[1]) Siehe auch J. W. Springer S. 394.

schriebenen zweiten Verfahren beansprucht ebenfalls etwa 2 1/2 Stunden. Die Bestimmung des Kupfers und Zinks allein nach diesem Verfahren erfordert etwa 1 1/2 Stunden.

A. Fischer hat in Gemeinschaft mit Saxer auch eine Fällungsweise angegeben, welche es gestattet, Kupfer und Blei gleichzeitig vollständig abzuscheiden und die ganze Analyse in etwa 1 1/2 Stunden durchzuführen[1]).

Danach werden 3 g der von Eisenteilen durch den Magneten befreiten und gut entfetteten Bohrspäne in der berechneten Menge HNO_3 (1,2) — auf 1 g Legierung etwa 7 ccm — in einem 200 ccm fassenden Becher gelöst und zur Vertreibung der salpetrigen Säure auf dem Sandbade vorsichtig eingeengt, bis die Flüssigkeit beim Erkalten zum Kuchen erstarrt. Man nimmt die erkaltete Masse mit Wasser unter Zusatz von 15 ccm HNO_3 (1,2) und 1,5 ccm konz. H_2SO_4 auf, bringt auf ein Volumen von 100—110 ccm und elektrolysiert die 50° warme Lösung am Doppelnetz unter Rotation des Glasgitterrührers (800—1000 Touren/Minute) mit 6 Amp. bei 2,6—2,8 Volt Spannung. Die Fällung soll in 15—25 Minuten beendet sein.

Man vertauscht bei auf 0,5 Amp. reduziertem Strom den Elektrolyt schnell durch Wasser und trocknet das Kupfer bei 90°, das Blei(IV)-oxyd bei 220°. Hierzu läßt sich eine mit Gas beheizte Quarzmuffel sehr gut verwenden. Im zurückbleibenden Elektrolyt + Waschwasser wird Eisen mit Ammoniak gefällt.

Unter besonderer Berücksichtigung der Zinkbestimmung verfährt J. W. Springer (n) wie folgt. Er löst 1 g des Materials in 10 ccm HNO_3 (1,4), verdünnt etwas mit Wasser, neutralisiert, fällt und löst mit Ammoniak im Ueberschuß. Die Hydroxyde von Eisen, Blei und Aluminium werden abfiltriert, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, mit weiteren 10 ccm H_2SO_4 (1 : 1) zersetzt und die siedend heiße Lösung mit 4 Amp. elektrolysiert. Nach Entfernung der verkupferten Kathode und Abspülen derselben wird mit NaOH neutralisiert, mit etwa 10 g NaOH versetzt und nun das Zink an der nach H. Paweck[2]) verquickten Messingdrahtnetzelektrode aus der nahezu siedenden Lösung mit 4 Amp. bei 800—1000 Touren-Minute niedergeschlagen. Als Anode dient bei der Zinkbestimmung eine zylindrische Platindrahtspirale nach Cl. Winkler und als Rührer ein durch diese hindurch führender Glasstab, welcher U-förmig in

[1]) Nach Angaben in A. Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse 6. Aufl. 1920, S. 308.

[2]) Siehe S. 100.

Höhe der Elektroden gebogen ist. Der freie Schenkel ist abgeplattet und zugleich um 45° gegen die Drehrichtung gewendet. An Stelle des Drahtes kann auch ein zylindrisches Netz treten, um Blei aufzunehmen.

Endlich soll hier noch auf die Versuche von B. Koch[1]) und W. Theel[2]) verwiesen werden, welche unter Umgehung jeder mechanisch bewirkten Bewegung des Elektrolyten die Kupferbestimmung für die Messinganalyse in möglichst kurzer Zeit auszuführen bestrebt sind. Ganz ohne Begünstigung der Diffusionsgeschwindigkeit werden in den bis auf 30 Minuten Fällungsdauer verkürzten Elektrolysen allerdings die mitgeteilten guten Resultate nicht erhalten, vielmehr wird unter Anwendung hoher Stromstärken, hoher Temperaturen und hoher Konzentrationen elektrolysiert.

Koch löst 1 g Legierung in 10 ccm HNO_3 (1,2), versetzt nach dem Lösen mit 15 ccm H_2SO_4 (1 : 1), verdünnt auf 150 ccm und elektrolysiert an Drahtnetzelektroden mit 3 Amp. bei 70° während 60 Minuten, mit 6 Amp. bei 90° während 40 Minuten und mit 9 Amp. bei 90° während 30 Minuten. Bei 1 Amp. und 50° dauert die Fällung 2 Stunden. Bei Verwendung der hohen Stromstärken reduziert man den Strom vor Herausnehmen der Elektroden, da sonst leicht Kurzschluß eintritt und die feinen Drähte des Netzes schmelzen.

Theel scheidet 72—73% Cu aus 1 g Messing mit 1 bis 2 Amp. in etwa 45 bis 60 Minuten quantitativ ab und zwar bei gewöhnlicher Temperatur. Er löst 1 g Messing in 8,5 ccm H_2SO_4 (1 : 4) und 1,5 ccm HNO_3 (1,45). Nach Verjagen der nitrosen Dämpfe und Erkalten wird auf 25 ccm verdünnt und an Netzelektroden elektrolysiert. Beginnt man die Elektrolyse bei vorgewärmtem Bade, so ist die Abscheidung auch in kürzerer Zeit vollständig, man muß aber auf die Säurekonzentration Rücksicht nehmen, welche mit steigender Temperatur — wie S. 132 gezeigt — die Fällung verzögert oder ganz verhindert. Die damit erzielten zeitlichen Vorteile sind aber so gering, daß es wohl zweckmäßig erscheint, keine bestimmte Temperatur inne zu halten, sondern die Elektrolyse lediglich lauwarm anzusetzen.

Handelskupfer. (Schwarzkupfer.)

(Trennung von Cu, Ag, Au, As, Sb, Sn, Bi, Zn, Ni, Co, Fe und Pb.)

Während das Elektrolytkupfer einen Reinheitsgrad von 99,84 bis 99,86 haben kann, besitzen zahlreiche im Handel vorkommende,

---

[1]) Chem. Ztg. **37**, 873 (1913).

[2]) Chem. Ztg. **39**, 179 (1915).

nicht raffinierte Kupfersorten einen Gehalt von nur 99,3—99,8 %. Das durch die Zementation gewonnene Kupfer enthält soviel Eisen, daß der Gehalt an Kupfer auf 90 % sinken kann.

Die im Handelskupfer neben Kupfer vorkommenden Metalle sind: Silber, Gold, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen und Blei. Das Verfahren der Untersuchung besteht in der quantitativen Ermittlung dieser Fremdmetalle.

Unter Berücksichtigung der aufgezählten Metalle empfiehlt sich folgender Analysengang. Je nach Reinheit des Handelskupfers werden 10—20 g der gut entfetteten und durch einen Magneten von Eisen befreiten Späne in einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure unter Zusatz von Wasser in einem gut bedeckten Becherglase vorsichtig gelöst. Auf je 20 g Metall benutzt man 40 ccm konzentrierte Salpetersäure und 35 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Nach Beendigung der Reaktion verjagt man die Stickoxyde und elektrolysiert die 150—200 ccm betragende Lösung mit den Elektroden N[1]), N_2 oder S_1 bei einer Tourenzahl von 500—600 pro Minute und einer Stromstärke von etwa 5,0 Amp. Nach 2—3 Stunden ist das Kupfer bis auf etwa 0,3 g abgeschieden, was an dem beginnenden Verschwinden der blauen Farbe zu erkennen ist. Man unterbricht nunmehr unter Herausnehmen und Abspritzen der Kathode die Elektrolyse, um zu verhindern, daß sich Wismut, Arsen, Antimon und Zinn auf dem Kupfer niederschlagen. Letzteres enthält bei dieser Vorsichtsmaßregel außer Silber und Gold kein anderes Metall, während das gesamte Blei als PbO_2 mit einigen Milligramm Wismut(V)oxyd an der Anode quantitativ abgeschieden ist, vorausgesetzt, daß der Arsengehalt der zu untersuchenden Kupfersorte kein zu hoher ist[2]). W. D. Treadwell führt die Elektrolyse wenig über und gegen Schluß bei dem Abscheidungspotential des Wismuts, entsprechend $\varepsilon_H = 0{,}07 — 0{,}2$ Volt aus. Ist bei diesem die Stromstärke auf 0,5—0,3 Amp. gesunken und die Lösung hellblau geworden, so wird unterbrochen.

Das Silber läßt sich in der Auflösung des Kupferniederschlages in Salpetersäure durch Salzsäure als Chlorsilber abscheiden und bestimmen. Das Gold wird in einer besonderen Probe auf trockenem Wege bestimmt.

Bleibt beim Lösen des Metalls ein unlöslicher, aus $PbSO_4$, SnO_2, Antimonaten und ev. Gold bestehender Rückstand, so wird er mit rauchender Salpetersäure behandelt, zur Trockne verdampft, mit Soda

[1]) Vgl. S. 135.
[2]) Vgl. S. 242 und 368.

und Schwefel aufgeschlossen, die Lösung der Schmelze in H_2O zwecks Reduktion der Polysulfide mit Na_2SO_3 versetzt, sie selbst zur Bestimmung von As, Sb und Sn der später zu erhaltenden Lösung der Sulfosalze zugefügt, während ihr Rückstand in Königswasser gelöst und in rein schwefelsaure Salze übergeführt wird. Die kleine goldhaltige Bleisulfatmenge wird abfiltriert und in ihr sowohl Blei wie Gold elektrolytisch bestimmt. Das schwermetallhaltige Filtrat wird einer später zu erhaltenden schwefelsauren Lösung von Schwermetallen (Bi, Ni, Fe, Zn) zugefügt.

Das an der Anode erhaltene Blei(IV)oxyd kann bei wismutfreien Kupfersorten als Auswage für das Blei dienen[1]). Enthielt das Handelskupfer jedoch Wismut, so löst man die anodischen Oxyde in nitrithaltiger Salpetersäure, führt durch Abrauchen mit H_2SO_4 in Sulfate über, verdünnt mit Wasser und filtriert $PbSO_4$ ab. Das Filtrat gibt man zum Elektrolyt der von der Hauptmenge des Kupfers befreiten Lösung des Ausgangsmaterials.

In diesem wird der Rest des Kupfers nach bekanntem Verfahren als Rhodanid gefällt und gewogen. Seine Menge gibt zuzüglich der Hauptmenge desselben nach Abzug des Silbergehaltes das Gesamtkupfer der Einwage.

Das Filtrat wird nach Verkochen der schwefligen Säure mit 1 g Seignettesalz, dann mit KOH bis zur schwach alkalischen Reaktion und mit einigen Tropfen 30%igen H_2O_2 zur Oxydation von As, Sb und Sn versetzt. Der Ueberschuß an Perhydrol wird durch Kochen zerstört, worauf mit H_2S-Wasser tropfenweise gefällt wird.

Der Niederschlag enthält die Sulfide von Bi, Ni, Fe und Zn, er wird in Königswasser gelöst und durch Abrauchen mit H_2SO_4 in Sulfat übergeführt. Mit ihm wird die schwefelsaure Lösung der gleichen Metalle aus dem unlöslichen Rückstand vereinigt und nun Bi elektrolytisch gefällt. Aus der verbleibenden Lösung wird Fe wiederholt mit NH_4OH, im Filtrat davon Ni (+ Co) elektrolytisch ausgeschieden und schließlich auch Zn durch den Strom bestimmt.

Das Filtrat der H_2S-Fällung wird mit der Sulfosalzlösung des unlöslichen Rückstandes vereinigt, durch Zusatz von H_2O_2 bis zum Farbloswerden oxydiert, gekocht, mit 1 g Weinsäure versetzt und das Arsen daraus als Magnesiumsalz gefällt und gewogen.

Die Trennung Antimon-Zinn erfolgt nach Schürmann und Arnold (siehe S. 294 u. f.).

---

[1]) Der beschriebene Gang ist den Angaben W. D. Treadwells, op. cit. pag. 200 u. f. zur Analyse des Handelskupfers entnommen.

Anstatt wie oben die ganze Analyse aus einer Einwage durchzuführen, kann man sie auch aus mehreren derselben vornehmen, wie A. Hollard und L. Bertiaux[1]) angeben.

1. Zur Bestimmung des Kupfers wird wie oben in einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure gelöst und ohne Filtration eines unlöslichen Rückstandes und nach Zugabe von $PbSO_4$ und Eisen(III)-sulfatlösung das Kupfer elektrolytisch niedergeschlagen. Der $PbSO_4$-Zusatz bezweckt, die anodische Abscheidung von Bi und Sb an der Anode zu begünstigen, was jedoch nur für kleine Bi-Mengen vollständig durchführbar ist. Der Eisensalzzusatz verhindert die Reduktion des Arsens.

Die Kupferfällung ist nach 12 Stunden (ruhender Elektrolyt, 1 Amp.) vollständig und enthält auch alles Silber. Zu seiner Bestimmung wird eine besondere Probe in HNO_3 gelöst, mit wenig HCl versetzt, das abfiltrierte AgCl in KCN gelöst und die Lösung elektrolysiert.

2. Wismut und Blei werden in einer neuen Probe des Materials bestimmt, indem die salpetersaure Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht und mit Wasser und wenig Schwefelsäure aufgenommen wird. Ungelöst bleiben $PbSO_4$, Wismutarsenat und -antimonat. Da noch Bi in Lösung sein kenn, wird noch Phosphorsäure zugesetzt. Nach Filtration — das Filtrat kann bei größeren Bi-Mengen zur Kupferbestimmung nach 1. verwendet werden — wird in HNO_3 und wenig HCl gelöst, in Sulfate übergeführt und Blei als $PbSO_4$ bestimmt.

Im Filtrat wird Bi — kleine Mengen — bei begrenztem Kathodenpotential gefällt.

3. Nickel, Kobalt, Eisen und Zink. Man scheidet Kupfer ohne die angegebenen Zusätze wie bei 1. ab, fällt mit H_2S und hat im Filtrat die genannten Metalle, deren Trennung und Bestimmung schon oben angedeutet wurde. Hat das Ausgangsmaterial manganhaltige Schlackeneinschlüsse, so ist der anodisch gebildete Oxydniederschlag eisenhaltig, weshalb man ihn, ev. unter Zusatz von H_2O_2, in der von Cu befreiten Lösung löst. Die Fällung mit H_2S erfolgt am besten in der rein schwefelsauren Lösung.

4. Der H_2S-Niederschlag bei dieser Arbeitsweise enthält neben Sb und Pb auch Zinn. Man führt ihn in das Oxalat über, behandelt mit H_2S und bestimmt im Filtrat das Zinn elektrolytisch.

5. Die elektrolytische Abscheidung des Mangans kann man mit der Abscheidung des Zinks vereinigen.

[1]) Mit Aenderungen nach A. Classen, op. cit. 1920, pag. 297.

6. Das Arsen wird in salzsaurer Lösung unter Zusatz von viel Eisen(II)sulfat durch Destillation abgeschieden und wie bekannt bestimmt.

7. Das Antimon wird aus der nach 1. von Cu befreiten Lösung nach Verjagen der HNO_3 mit H_2S gefällt, mit Na_2S gelöst und nach S. 176 elektrolysiert.

8. Schwefel wird aus der von Cu befreiten Lösung als $BaSO_4$ gefällt und gewogen.

Um nur den Reinheitsgrad des Kupfers zu ermitteln, löst man etwa 0,3 g Metall in einem kleinen Becherglas in 5 ccm Salpetersäure (1,2), versetzt mit 10 g Natriumtartrat und reduziert das Kupfer aus der siedend heißen Lösung unter den für die Trennung des Kupfers von Wismut angegebenen Bedingungen unter Beobachtung des Kathodenpotentials (siehe S. 301).

Nickelmünzen.

(Trennung von Cu, Ni, Zn und Fe.)

Nickelmünzen können außer Nickel und Kupfer noch Zink und Eisen in geringer Menge enthalten.

Ist die zu untersuchende Lösung frei von Zink, so bestimmt man Kupfer und Nickel in folgender Weise. 0,5—0,8 g der Legierung werden möglichst in der berechneten Menge Salpetersäure gelöst und in Sulfate übergeführt, wobei darauf zu achten ist, daß keine Nitrate mehr im Rückstand verbleiben. Man nimmt letzteren nunmehr mit Wasser auf, fügt 10 ccm Schwefelsäure (1 : 10) hinzu und fällt das Kupfer nach Nr. 4, Tabelle 24 (S. 137) unter Potentialbeobachtung in 10 Minuten. Das so erhaltene Kupfer ist vollständig blank und frei von Nickel. Man behandelt dasselbe wie gewöhnlich und wägt es. Die von Kupfer befreite Lösung wird mit dem zuvor konzentrierten Waschwasser, einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und 25 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt und das Nickel nach Filtration des Eisenhydroxyds in 20 Minuten nach Tabelle 62 (S. 231) niedergeschlagen. Die in dieser Art ausgeführte Analyse dauert etwa 2 Stunden.

Man kann auch in der Weise verfahren, daß man das Kupfer nach Tabelle 23 (S. 133) in der salpetersauren Lösung abscheidet, dann die Salpetersäure nach S. 274 zu Ammoniak reduziert und schließlich das Nickel wie oben angegeben bestimmt. Die Dauer der Analyse beträgt dann gleichfalls 2 Stunden.

Exner (a) geht folgendermaßen vor. Er löst die etwa 5 g

schwere Münze in 20 ccm HNO_3 (1,4) und 20 ccm H_2O, neutralisiert genau mit NH_4OH und füllt auf 250 ccm auf. 25 ccm dieser Lösung werden nach Zusatz von 3 g $(NH_4)_2SO_4$ — als Leitsalz — mit ND_{100} = 5 Amp. während 20 Minuten elektrolysiert (siehe Tabelle 23 Nr. 7, S. 133). Darauf fällt er das Nickel aus dem entkupferten Bad durch Brom und Ammoniak als Hydroxyd. Nach Filtration löst er letzteres in 2 ccm konz. Schwefelsäure und fällt das Nickel nach Nr. 2, Tabelle 62 (S. 231) als Metall. Zurückbleibendes Eisenhydroxyd wird filtriert, geglüht und gewogen. Die so ausgeführte Bestimmung erfordert etwa 2 Stunden.

Enthält die Nickelmünze Zink, so muß das Nickel nach S. 360 bei begrenztem Kathodenpotential gefällt werden, um eine Mitabscheidung von Zink zu verhüten. Die dabei einzuhaltenden Bedingungen sind in Tabelle 115 (S. 362) enthalten. In der vom Nickel befreiten Lösung fällt man das Zink entweder aus alkalischer Lösung nach Tabelle 57 (S. 215) oder aber nach starkem Konzentrieren in essigsaurer Lösung nach Tabelle 54 (S. 210). Die vollständige Analyse dauert alsdann 3—4 Stunden.

W. J. van Heteren und H. van der Waerden (o) lösen 10 g Metall in einem Gemisch von 15 ccm HNO_3 (1,3), 25 ccm H_2SO_4 (1,8) und 40 ccm H_2O, verdünnen auf 1 l und elektrolysieren davon 100 ccm bei 80° zwecks Abscheidung des Kupfers. Die übrigbleibende saure Nickellösung wird mit 50 ccm NH_4OH (0,95) und 5 g $(NH_4)_2SO_4$ bis nahe zum Kochen erhitzt und ebenfalls elektrolysiert[1]).

Neusilber (Argentan).

(Trennung von Cu, Zn, Ni, Pb und Fe.)

Die Bestandteile des Neusilbers sind Kupfer, Nickel und Zink. Daneben enthält dasselbe sehr kleine Mengen Blei und Eisen. Während in den Nickelmünzen Zink nur ausnahmsweise und dann in sehr geringer Menge enthalten ist, hat Neusilber einen Gehalt von 10 bis 20 % Zink.

Der Gang der Untersuchung ist derselbe wie für zinkhaltige Nickelmünze. Man löst 0,5—0,8 g in Salpetersäure, führt die Nitrate in Sulfate über und reduziert das Kupfer bei begrenzter Spannung nach Nr. 4 Tabelle 24 oder nach Nr. 7 derselben Tabelle (S. 137),

[1]) Aus dem Zentralblattreferat geht das Elektrodenmaterial nicht hervor, es sei daher an dieser Stelle nochmals auf die Arbeit von A. Thiel, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 201 (1908) verwiesen. Siehe auch S. 229.

wobei man das gesamte Blei als Superoxyd an der Anode erhält. Das Filtrat enthält das Nickel, Zink und Eisen. Man trennt hierin nach vorausgegangener Ausfällung und Trennung des Eisenhydroxyds das Nickel vom Zink nach dem S. 360—364 angegebenen Verfahren unter schwacher Bewegung des Elektrolyten in 20 Minuten. Die vom Nickel befreite Lösung wird zur Oxydation des überschüssigen Natriumsulfits (siehe S. 364) mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd versetzt und das Zink, wie bei Nickelmünze angegeben, entweder in alkalischer oder essigsaurer Lösung abgeschieden.

Zur genauen Bestimmung der sehr kleinen Mengen Blei und Eisen benutzt man eine größere Einwage von 2—4 g Neusilber und verfährt im übrigen wie bei Messing angegeben ist.

Nickelin mit 55 Teilen Kupfer, 25 Teilen Nickel und 20 Teilen Zink kann ebenfalls auf die angegebene Weise untersucht werden.

Kupromangan.

(Trennung von Cu, Mn und Fe.)

Nach Versuchen von A. Fischer in Gemeinschaft mit W. Reißmann verfährt man zweckmäßig in folgender Weise[1]: 0,5 g der Legierung, bestehend aus Kupfer und Mangan, werden in Salpetersäure gelöst und die von salpetriger Säure befreite Lösung nach Zusatz von 15—20 ccm Salpetersäure (1,2) bei 1,0 Amp., 20° und 800 Touren nach Nr. 2, Tabelle 23 (S. 133) elektrolysiert. Aus der entkupferten Lösung wird das Mangan durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak gefällt, filtriert und darauf mit Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd gelöst. Der Ueberschuß des letzteren wird durch Chromsäure zerstört und das Mangan nach Tabelle 69 (S. 251) in einer gut mattierten Platinschale als Mangan(IV)oxyd abgeschieden und als Mangan(II)(III)oxyd gewogen.

Sehr kleine Mengen anwesenden Eisens beeinflussen das Resultat nicht, größere Mengen müssen mit Hilfe der Acetatmethode vor der Ausfällung des Mangan(IV)oxyds, eventuell unter doppelter Fällung, entfernt werden. Möglicherweise läßt sich auch nach dem Vorschlag von Golblum und Günther (S. 370) trennen.

[1] A. Fischer u. W. Reißmann, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

Silbermünze.

(Trennung von Ag und Cu.)

Für die schnelle Analyse einer Silbermünze (Silber und Kupfer) gibt Julia Langness folgende Vorschrift an: 0,7 g der Legierung werden in einer Platinschale mittels möglichst der berechneten Menge Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird zur Trockene verdampft und auf 100 ccm aufgefüllt. Ein aliquoter Teil von 25 ccm wird mit 0,5 g Cyankalium versetzt und das Silber nach Tabelle 100 (S. 306) unter Anwendung der Elektroden S_4 bei 3—2,5 Volt Klemmenspannung und 0,4—0,06 Amp. in 35—45 Minuten abgeschieden. Die vom Silber befreite Lösung wird konzentriert und hierauf das Kupfer mit 5—6 Amp. bei 10 Volt in 10 Minuten ausgefällt. Die Ausführung der Analyse dauert 2 1/2 Stunden.

Man kann jedoch auch so verfahren, daß man in einer Probe nur das Silber und in einer zweiten bei 7 Volt und 2 Amp. in 18 Minuten beide Metalle zusammen abscheidet. In diesem Falle kann man die gesamte Analyse in 1 1/2 Stunden zu Ende führen.

Die S. 306 und 307 angegebenen Trennungsmethoden für Silber und Kupfer bieten die Möglichkeit, die Analyse einer Silbermünze in noch kürzerer Zeit sowohl in essigsaurer wie ammoniakalischer Lösung vorzunehmen.

Zinnober.

(Bestimmung von Hg.)

Die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers aus seinem Sulfosalze nach S. 157 ermöglicht eine schnelle Bestimmung des Quecksilbergehaltes von Zinnober. R. O. Smith geht zu diesem Zwecke in folgender Weise vor. 0,3 g Zinnober werden in 40 ccm Schwefelnatrium vom spez. Gewicht 1,06 zum Sieden erhitzt. Man filtriert in eine gewogene Platinschale und gibt dem Waschwasser 2—3mal je 10 ccm Schwefelnatriumlösung zu. Die Abscheidung des Quecksilbers dauert bei 6,0 Amp. und 6 Volt etwa 20 Minuten. Die Gewichtsabnahme der Platinschale beträgt pro Versuch 1,5—2,5 mg, weshalb sich die Anwendung verzinnter Kathoden empfehlen dürfte. Nach Kroupas Ansicht ist diese Methode nicht geeignet, die meist gebräuchliche Eschkasche Probe[1]) zu verdrängen, da man bei

[1]) Eschka, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 20, Nr. 9 (1872).

letzterer innerhalb 1 1/2 Stunden zehn Bestimmungen, von ersterer jedoch nur eine ausführen könne.

Das von Classen[1]) angegebene Verfahren, suspendierten Zinnober in einer Chlornatriumlösung elektrolytisch zu zersetzen, eignet sich nicht ohne weiteres zu einem Schnellverfahren, da nach Erfahrung von A. Fischer die Zersetzung des Sulfids durch Bewegen des Elektrolyten kaum beschleunigt wird.

Nach dem Verfahren von W. B. Rising und V. Lenher[2]) erfolgt die Quecksilberfällung aus dem cyankalischen Bade, für welches höhere Stromdichten nicht günstig sind.

Knallquecksilber.

(Bestimmung von Hg.)

Zur Bestimmung von Quecksilber in Knallquecksilber eignet sich nach M. S. Losanitsch sowohl die langsame wie die schnelle elektrolytische Fällung des Metalles. Man bringt 0,4—0,5 g bei 75—80° getrockneten Materials in ein angefeuchtetes Glas, versetzt mit 2,5—3,5 ccm HNO_3 (1,4), erwärmt zunächst vorsichtig, schließlich zum gelinden Sieden bis zum Verschwinden der roten Dämpfe, verdünnt mit H_2O auf 120 ccm und elektrolysiert an A. Fischers Drahtnetzelektrode in der Kälte zunächst mit 0,4 Amp. bei 1,9—2,0 Volt, nach etwa 1/4 Stunde mit etwa 0,26 Amp. bei 2,6 Volt. Nach 6 Stunden ist die Fällung vollständig. Bei bewegtem Elektrolyten (800 Touren) dauert die Fällung mit 4,2 Amp. bei 3,6 bis 4,0 Volt anfänglich kaltem, später 40° warmem Bade 25 Minuten.

Hartblei.

(Trennung von Sb, Pb, Cu und Fe.)

Zur raschen Bestimmung von Antimon, Kupfer und Eisen in Hartblei eignet sich das von Nissenson und Neumann[3]) angegebene Verfahren unter kleinen Abänderungen.

Man löst 2,5 g der Legierung in 10 g Weinsäure, 15 ccm Wasser und 4 ccm Salpetersäure (1,4) in der Wärme. Die klare Auflösung wird mit 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und auf 250 ccm aufgefüllt. 100 ccm der durch ein

[1]) A. Classen, Quant. Analyse d. Elektrolyse, 1897, 4. Aufl., S. 188.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 96 (1896).

[3]) H. Nissenson u. B. Neumann, Chem.-Ztg. **19**, 1141 (1895).

trockenes Filter gegossenen Lösung werden mit Natriumhydroxyd eben alkalisch gemacht und mit 100 ccm einer gesättigten Lösung von Natriummonosulfid versetzt und aufgekocht. Man füllt mit den Sulfiden des Kupfers, Bleis und Eisens auf 250 ccm auf. 100 ccm der durch ein trockenes Filter filtrierten Flüssigkeit werden in eine tarierte, schwach mattierte Platinschale gebracht, mit 6—8 g Cyankalium versetzt, auf 150 ccm verdünnt und das Antimon nach Tabelle 44 (S. 179) ausgefällt.

Zur Bestimmung des Kupfers und Eisens werden die Sulfide dieser Metalle sowie des restierenden Bleis abfiltriert, gewaschen und in Salpetersäure gelöst. Kupfer wird sodann neben Blei wie bei Messing (siehe S. 390) abgeschieden und im Abguß das Eisen durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Die Eisenbestimmung kann naturgemäß nur richtig ausfallen, wenn das Schwefelnatrium und Natriumhydroxyd eisenfrei waren, worauf also zu achten ist. Der Gehalt an Blei ergibt sich als Differenz gegen 100.

Weißmetall (Britanniametall usw.).

(Trennung von Sb, Sn, Pb, Cu und Fe.)

Diese im Handel vorkommenden und hauptsächlich als Lagermetall benutzten Legierungen sind von verschiedenster Zusammensetzung. Nach letzterer richtet sich das zur Analyse anzuwendende Verfahren.

Bei Gegenwart von viel Zinn und wenig Blei löst man die Legierung entweder in konzentrierter Schwefelsäure und führt die Sulfatlösung nach Neutralisation mit Natriumhydroxyd in eine Sulfosalzlösung über, oder man schließt die sehr feinen Späne mit Natriumbikarbonat und Schwefel oder entwässertem Natriumthiosulfat auf, um so zur Sulfosalzlösung zu gelangen.

Herrscht hingegen das Blei dem Zinn gegenüber vor, so behandelt man die Legierung mit Weinsäure und Salpetersäure und führt die Lösung nach Entfernung der Hauptmenge des Bleis als Sulfat in eine schwefelalkalische über.

1. *Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure*[1]). 0,3—0,4 g der gut entfetteten Feilspäne werden in einem schräg eingespannten Reagenzglas mit 3—4 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und

[1]) Für den Aufschluß mit Salpetersäure und die Ueberführung der Zinnsäure in das Sulfosalz beachte die Arbeitsweise von H. Biltz. Zeitschr. anal. Chem. 66, 257 (1925).

das Metall durch schwaches Sieden der Schwefelsäure gelöst. Der Vorgang ist in 5—10 Minuten beendet. Nach dem Erkalten verdünnt man die Lösung unter Kühlen und Schütteln mit 5—10 ccm Wasser, bringt dieselbe in ein kleines Becherglas und fügt alsdann zur Neutralisation der Säure eine etwa 30%ige Natronlauge vorsichtig hinzu. Man unterbricht den Zusatz, sobald Lackmus eben gebläut wird. Hierauf löst man in einer Porzellanschale eine auf den vermutlichen Zinngehalt berechnete Menge kristallisierten Schwefel in 40 ccm einer bei 30° gesättigten Natriummonosulfidlösung auf und gießt sodann die alkalische Sulfatlösung in diese hinein. Man erhitzt zum beginnenden Sieden, versetzt sodann tropfenweise mit einer 40%igen Natriumsulfitlösung, bis die überschüssigen Polysulfide reduziert sind. Hierauf läßt man auf etwa 40—50° erkalten und filtriert die Lösung in eine 150—180 ccm fassende, schwach mattierte Elektrolysenschale.

Man wäscht die Sulfide des Bleis und Kupfers mit heißem natriumsulfidhaltigem Wasser systematisch aus und engt hierauf das Filtrat über freier Flamme auf 90 ccm ein. Alsdann fügt man 50 g in seinem Kristallwasser aufgelösten und mit 2,5 g Cyankalium und 2 g Natriumhydroxyd versetzten Natriumsulfids hinzu, läßt auf 30° erkalten und fällt das Antimon in 3—4 Stunden nach Nr. 1 oder 2, Tabelle 107 (S. 331). In der vom Antimon befreiten Lösung wird das Zinn nach Classen (S. 333) auf ein verzinntes Netz oder eine Platinschale niedergeschlagen.

Zur Bestimmung des Eisens, Kupfers und Bleis werden deren Sulfide in Salpetersäure gelöst. Nach dem Verjagen der Stickoxyde wird die erhaltene Lösung mit Ammoniak neutralisiert und Kupfer und Blei, wie bei Messing (S. 390) ausgeführt, gleichzeitig nebeneinander abgeschieden und schließlich das Eisen durch Ammoniak gefällt. Bei sehr kleinen Mengen Kupfer ist es eventuell erforderlich, die mit Hilfe der Elektroden S_1 von Blei befreite Lösung nach dem Herausnehmen des Blei(IV)oxydbeschlages in der Schale einzudampfen und dann das Kupfer aus schwach salpetersaurer Lösung abzuscheiden.

2. *Aufschließen der Legierung mit Natriumbikarbonat und Schwefel oder Natriumthiosulfat.* Man benutzt zu diesem Zwecke entweder ein Gemisch von Natriumbikarbonat und Schwefel (5 : 3) oder besser bei 220° entwässertes Natriumthiosulfat. Der zum Aufschluß dienende Porzellantiegel erhält zunächst eine 2 mm hohe Bodenschicht des gepulverten Natriumthiosulfates. Hierauf mischt man 0,5—1,0 g

der möglichst feinen Feilspäne des Weißmetalls mit der 5—10fachen Menge desselben Aufschlußmittels und erhitzt den bedeckten Tiegel möglichst schwach bis zum Sintern der Reaktionsmasse, wobei der Tiegelboden nur schwach rotglühend werden darf. Nach 3/4 Stunden unterbricht man das Erhitzen und bringt die Masse in einer kleinen, stark gewölbten Porzellanschale mit warmem, natriumsulfidhaltigen Wasser in Lösung. Man entfärbt die gelbe Flüssigkeit durch möglichst wenig Natriumsulfit und filtriert die Lösung in einen 150 ccm fassenden Meßkolben [1]). Sind die Sulfide von Kupfer, Blei und Eisen noch mit kleinen Metallflittern durchsetzt, so verascht man das Filter nach oberflächlichem Auswaschen, mischt den Glührückstand mit 2—3 g entwässertem Natriumthiosulfat und schließt nochmals etwa 20 Minuten lang auf. Man laugt wiederum aus, entfärbt mit Natriumsulfit und filtriert, indem man das Filtrat mit dem ersten vereinigt. Die Sulfide von Kupfer, Blei und Eisen werden, wie unter 1 ausgeführt, behandelt.

Von dem genau 150 ccm betragenden Filtrat mißt man 50 ccm ab, bringt dieselben in ein 150 ccm fassendes Jenaerglas und versetzt die Lösung mit 80 g in seinem Kristallwasser gelösten, mit 2,5 g Cyankalium und 2 g Natronhydrat versetzten Natriumsulfids. Hierauf trennt man Antimon und Zinn nach Nr. 3 oder 4, Tabelle 107 (S. 331) unter Potentialmessung und Anwendung der Elektroden NN_1. Bei Auswage von 0,05 g Antimon und weniger ist das nach 40 bis 60 Minuten erhaltene Antimonresultat genau. Bei größeren Mengen dieses Metalls bringt man eine entsprechende Korrektur an oder titriert nach Lösen in Schwefelsäure.

Das Zinn wird entweder in der gesamten, von Antimon befreiten Lösung oder in einem aliquoten Teil derselben nach S. 333 bestimmt.

3. *Auflösen mit Weinsäure und Salpetersäure.* Man behandelt nach Nissenson [2]) 0,5—1,0 g der entfetteten Metallspäne in einem nach oben verjüngten Becherglase mit einem Gemisch von 2—4 ccm Weinsäure, 2—4 ccm Salpetersäure (1,4) und 10 ccm Wasser. Nach-

---

[1]) Man verbraucht zur Entfärbung der Lösung weniger Natriumsulfit, als bei der oben beschriebenen Arbeitsweise, wenn man zuerst in ein Becherglas filtriert, das Filtrat einige Zeit stark erwärmt und erst dann mit Natriumsulfit versetzt. Bildet sich hierbei noch ein Niederschlag von Kupfersulfid, so filtriert man die Lösung nochmals und füllt erst dann auf 150 ccm auf.

[2]) H. Nissenson, Chem.-Ztg. **23**, 868 (1899); vgl. A. Classen, Ausgew. Methoden der analyt. Chemie, 1901, Bd. I, S. 179.

dem man durch Erwärmen eine klare Lösung erhalten hat, fügt man 2—4 ccm konzentrierte Schwefelsäure zur Fällung des Bleis hinzu. Durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Sandbade entfernt man die Salpetersäure, wobei darauf zu achten ist, daß eine Zerstörung der Weinsäure durch zu langes Erhitzen nicht stattfindet. Man erkennt die Abwesenheit der Salpetersäure daran, daß an Stelle roter Blasen farblose aus der Flüssigkeit austreten. Um dies festzustellen, verdrängt man von Zeit zu Zeit die Säuredämpfe dadurch, daß man Luft über die Flüssigkeit mit Hilfe einer Glasröhre bläst, wodurch man die Färbung der aus der sirupösen Flüssigkeit austretenden Gasblasen gut erkennen kann.

Das ausgeschiedene Bleisulfat wird abfiltriert, in Ammoniumacetat gelöst und das Blei nach Tabelle 68 (S. 247) als Blei(IV)-oxyd abgeschieden. Die vom Bleisulfat getrennte Lösung wird durch Natriumhydroxyd eben alkalisch gemacht, mit Schwefelnatrium versetzt, aufgekocht und nach Trennung der Sulfide des Kupfers, Eisens und restierenden Bleis auf 150 ccm aufgefüllt und wie unter 2 weiter behandelt. Die in Schwefelnatrium unlöslichen Sulfide werden wie bei Messing (S. 390) getrennt [1]. Das hierbei noch erhältliche Blei(IV)-oxyd ist zu dem oben erhaltenen Bleigewicht zu addieren.

Die Dauer einer auf beschriebene Weise vorgenommenen Analyse von Weißmetall beträgt nach dem ersten Verfahren etwa 10, nach dem zweiten etwa 6 und nach dem dritten etwa 5 Stunden.

Zielen diese Arbeitsweisen darauf hin, die Trennung Antimon-Zinn aus der Sulfosalzlösung vorzunehmen, so gibt es gleichwohl Verfahren, welche gerade diese Trennungsmethode zu umgehen suchen.

E. Schürmann und H. Arnold (q) fanden, daß für die Analyse bleiarmer Legierungen von Kupfer, Zinn und Antimon mit etwa 40—50 % Cu, 45—55 % Sn und 5—10 % Sb sich die elektrolytische Trennung Kupfer-Antimon, Zinn aus salpeter-weinsaurer Lösung anwenden läßt (siehe S. 294 u. f). Die vollständige Fällung des Kupfers wird durch Schwefelalkali aus dem von der Hauptmenge Cu befreiten Bade bewirkt. Aus dem Filtrat wird nach Ansäuern mit Oxalsäure Antimon als Sulfid gefällt, während das Zinn erst aus dem Filtrat des Antimons nach Ueberführen in eine schwach essigsaure Lösung mit H_2S fällt.

Die Auswage des Antimons kann auch als Metall nach Elektrolyse aus dem Sulfosalz erfolgen, es gilt dies aber, wie Schürmann

[1] Vgl. S. 281 u. 367.

und Arnold zeigten, auch für das Zinn und zwar aus der alkalischen Kaliumzinnoxalatlösung (siehe S. 184).

Demnach vollzieht man die Analyse wie folgt: Man löst 1 g der fein gepulverten Legierung in 5 ccm etwa 50%iger Weinsäure und 4 ccm HNO_3 (1,4) unter anfänglicher Kühlung und ständigem Umschütteln, gibt noch 5 ccm HNO_3 (1,4) hinzu und füllt mit 25 ccm H_2O auf etwa 40 ccm Gesamtflüssigkeit auf. Alsdann fällt man das Kupfer nach Nr. 4, Tabelle 27 (S. 142) bei 4 Volt mit 1,5 Amp. bei 15 qcm Oberfläche. Nach 3/4 Stunden wird durch Auffüllen mit 1%iger HNO_3 neue Elektrodenfläche benetzt und noch 15 Minuten elektrolysiert. Das gefällte Kupfer wird mit HNO_3 gelöst und durch Eindampfen auf Zinn geprüft.

Der Elektrolyt wird nach Zugabe von noch etwa 1 ccm 50%iger Weinsäure mit KOH deutlich alkalisch gemacht und das Kupfer mit der eben zur Ausfällung nötigen Menge verdünnten Schwefelalkali in gelinder Wärme ausgefällt. Das Filtrat wird mit H_2SO_4 gerade neutralisiert und dann mit 50 ccm 10%iger Oxalsäure angesäuert. Löst sich hierbei Zinnsäure schwer, so wird längere Zeit auf dem Wasserbad, eventuell bei Zusatz von 1 g Oxalsäure, erhitzt.

Das Antimon wird in der Siedehitze mit H_2S-Gas gefällt, bei größeren Mengen in Bromsalzsäure gelöst und die Fällung nach vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak und Ansäuern mit 30 ccm 10%iger Oxalsäure wiederholt. Seine Bestimmung erfolgt nach Tabelle 44 oder 45 (S. 179 u. 180).

Die elektrolytische Fällung des Zinns aus dem auf 150 ccm eingedampften Filtrat des Antimonniederschlages ist bereits S. 184 beschrieben. Die durch Zusatz von 2 ccm 50%iger KOH über den Neutralisationspunkt alkalisch gemachte Lösung wird mit 5 Amp. bei 5 Volt und mit etwa den gleichen Stromverhältnissen für den Faryschen Rührapparat elektrolysiert.

Während der Elektrolyse setzt man nach Foerster (r) noch 3 ccm 50%iger KOH allmählich zu und ergänzt verdampfendes Wasser.

Die Abscheidung von 0,5 g Zinn erfordert 3—4 Stunden. Zur Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung wird mit Essigsäure angesäuert (Vorsicht wegen der gebildeten Karbonate!) und H_2S eingeleitet.

Wie schon S. 185 erwähnt, lassen sich bei obigen Elektrolysen an Stelle der Fraryschen Vorrichtung auch das Elektrolysenstativ von A. Fischer, sowie sein Doppelnetz und Gitterrührer verwenden.

Die größere Anodenoberfläche führt aber zu größeren Platinverlusten [1]).

Zinkerz.

(Trennung von Zn, Fe, Al und Mn.)

Zur schnellen Bestimmung des Zinks in Zinkerzen wie Blende und Galmei lassen sich zwei Elektrolyte vorteilhaft anwenden, nämlich die *essigsaure Zinklösung* einerseits und die *alkalische* anderseits [2]).

Beide Methoden setzen die vorherige Entfernung des Eisens und der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe voraus. Mit Nissenson [3]) verfährt man zunächst auf folgende Weise: 0,5—1,0 g des Erzes werden in Königswasser gelöst und auf Zusatz etwa der berechneten Menge Schwefelsäure bis zur Trockne eingedampft. Die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe werden nach Filtration der Kieselsäure, sofern Blei, Antimon, Arsen, Wismut und Cadmium zugegen sind, durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und im Filtrat der Schwefelwasserstoff durch Kochen ausgetrieben.

Ist nur Kupfer zugegen, so kann dasselbe aus der schwefelsauren Lösung elektrolytisch nach Tabelle 24 (S. 137) beseitigt werden.

Die von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe befreite schwefelsaure Lösung wird durch einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag von Eisen- und Aluminiumhydroxyd, sowie Mangan(IV)oxyd wird in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd gelöst und die Fällung wiederholt. In den vereinigten Filtraten wird der Ueberschuß von Ammoniak durch Kochen ausgetrieben. Man versetzt nun entweder mit Natriumhydroxyd und etwas Weinsäure und reduziert das Zink nach S. 363 in 45 Minuten oder aber man neutralisiert mit Essigsäure, versetzt mit der in Nr. 8, Tabelle 54 (S. 210) angegebenen Menge freier Essigsäure und fällt das Zink in 30 Minuten. Anstatt das Eisen durch Ammoniak zu entfernen, kann man dasselbe bei Abwesenheit von Mangan auch als basisches Acetat durch doppelte Fällung beseitigen [4]).

[1]) A. Schleicher u. J. Christow, unveröffentlichte Versuche.

[2]) An einer durchaus empfehlenswerten Methode für die elektrolytische Schnellbestimmung des Zinks fehlt es zur Zeit noch.

[3]) H. Nissenson, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 760 (1903); vgl. auch H. Nissenson, Die chemische Analyse 1907, Bd. II, S. 39.

[4]) Die für diese Fällung vorgeschlagenen Modifikationen sind ausführlich beschrieben von H. Nissenson op. cit. S. 96.

Kommt es nur auf geringere Genauigkeit an, so kann man auch in folgender Weise vorgehen. Man versetzt nach Entfernung der Metalle der ersten Gruppe und erfolgter Oxydation des Eisens mit Natriumhydroxyd, füllt auf 250 ccm auf und scheidet das Zink in einem aliquoten Teil, der durch ein trockenes Filter gegossenen Flüssigkeit mit 10—6 bzw. 5 Amp. nach Nr. 6 oder 7, Tabelle 57 (S. 215) in 20 oder 5 Minuten ab. Praktische Versuche müßten jedoch noch zeigen, inwieweit man das Volumen des Eisenhydroxyds und das davon in geringer Menge eingeschlossene Zink vernachlässigen kann bzw. sich beide Fehler kompensieren.

Das von Komar[1]) angegebene Trennungsverfahren für Zink und Eisen bedarf noch einer besonderen Bearbeitung für den vorliegenden praktischen Zweck.

Ingham empfiehlt schließlich, das Eisen als basisches Formiat[2]) durch doppelte Fällung zu entfernen und im Filtrate das Zink nach Nr. 1, Tabelle 55 (S. 211) schnell abzuscheiden. Nach Versuchen A. Fischers in Gemeinschaft mit Lambris ist es nicht möglich, nach den von Ingham angegebenen Bedingungen ein zinkfreies basisches Eisenformiat zu erhalten, so daß die Methode nicht empfohlen werden kann.

Man kann schließlich einem Vorschlage G. Kemmerers (s) folgend das Zink nach einem der bekannten Verfahren als Sulfid isolieren, in Salzsäure lösen, mit Schwefelsäure fast ganz abrauchen, sodann mit 20—25 g NaOH versetzen und aus dem alkalischen Bade elektrolytisch fällen; oder nach den Angaben von Spear und Strahan (t) die Sulfatlösung mit nur 12 g NaOH versetzen und elektrolysieren. Die von den genannten Autoren angegebenen Einzelheiten der Elektrolyse brauchen hier nicht erwähnt zu werden, da man sich ja die Zusammensetzung des Elektrolyten je nach den vorhandenen Hilfsmitteln auch anders wählen kann. Siehe die Zinkfällung S. 204 bis 217.

Nickelstahl.

(Trennung von Ni, Cu, Mn und Fe.)

2,5—5 g Bohr- oder Drehspäne des zu untersuchenden Materials werden in Salzsäure (1,124) gelöst und die Lösung eingedampft. Der

[1]) Komar, Chem. Ztg. 30, 15, 31 (1906).

[2]) W. Funk, Zeitschr. f. anal. Chem. 45, 489 (1906), empfiehlt gleichfalls die Trennung des Eisens vom Zink als basisches Formiat; vgl. H. Nissenson, op. cit. S. 96.

bei 110° zur Abscheidung der Kieselsäure getrocknete Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen. Man oxydiert das Filtrat in einer Porzellanschale mit 2—3 ccm konz. Salpetersäure bis die Oxydation des Eisen(II)salzes beendet ist. Hierauf dampft man bis zur Sirupkonsistenz ein, um alles Chlor zu entfernen und schüttelt die mit Salzsäure versetzte Lösung nach Rothe[1]) mit Aether aus. Auf diese Weise läßt sich das Eisen bis auf wenige Milligramme aus der Lösung entfernen. Aus der von Eisen befreiten Flüssigkeit wird das neben dem Nickel stets vorhandene Kupfer nach Verdunsten des aufgenommenen Aethers durch Schwefelwasserstoff als Sulfid abgeschieden und schnell filtriert. Im Filtrate wird der überschüssige Schwefelwasserstoff ausgekocht. Hierauf dampft man auf Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure und einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zur Trockne. Man nimmt den Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf und fällt das Mangan doppelt durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak. Die Filtrate werden in einer 180 ccm fassenden Platinschale oder einem Becherglase gesammelt und das Nickel nach Nr. 5 oder 6, Tabelle 62 (S. 231) schnell abgeschieden. Hierbei zeigen sich an der Anode noch kleine Mengen Mangan(IV)oxyd, ein Beweis dafür, daß Mangan bei Gegenwart von Ammoniumsulfat nicht vollständig durch Wasserstoffsuperoxyd als Superoxyd auszufällen ist. Die auf die beschriebene Weise ausgeführte Bestimmung von Kupfer und Nickel dauert 8 Stunden.

Ein kürzeres Verfahren beschreibt C. S. Tatlock (u), welches er sowohl für Nickelstahl wie Nickelerze gebraucht. Danach werden 5 g feingepulvertes Erz in genügend HCl und wenig HNO_3 gelöst und zur Trockne verdampft. Bei Stählen ist letzteres nicht nötig. Es wird mit HCl und heißem Wasser aufgenommen (Gesamtvolumen nicht über 200 ccm), abgekühlt, mit Bromwasser versetzt und nach einigen Minuten Eisen und Mangan mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird in HCl gelöst und die Fällung wiederholt. An den Wandungen des Gefäßes haftender Niederschlag muß auch gelöst werden, da er Spuren Nickel und Kobalt enthalten kann. Das Filtrat wird mit 2 bis 4 Amp. Stromdichte, nicht mehr, elektrolysiert, da sonst die Lösung zu heiß wird. Das Ende der Elektrolyse wird an der Gewichtskonstanz der Elektrode erkannt. Ist die Metallmenge sehr groß, so löst man sie nach einer dieser Proben mit HCl ab. Schwarze Niederschläge

[1]) J. W. Rothe, Mitteilungen der Königl. techn. Versuchsanstalten 10, 132 (1892), Stahl und Eisen 12, 1052 (1892); vgl. A. Classen, Ausgew. Methoden der anal. Chem. 1901, Bd. I, S. 495.

entstehen bei zu hoher Stromdichte. Ein evtl. Kobaltgehalt wird aus dem Niederschlag nach Lösen in HCl gemäß Clark bestimmt.

Die Elektrolyse dauert 2—2½ Stunden, die Temperatur des Bades beträgt 30—35° C, die Form der Elektroden, ob Netz oder Zylinder, ist nicht angegeben.

In noch kürzerer Zeit führt W. Moldenhauer die Bestimmung nach dem bei Trennung Ni-Fe angegebenen Prinzip durch (S. 360). Bezüglich der Einzelheiten muß hier jedoch auf die Originalveröffentlichung verwiesen werden [1].

Ueber die Bestimmung von Kobalt und Uran im Stahl macht H. König [2] Angaben. Hier erfolgt die Fällung von Eisen, Nickel und Kobalt aus der Ammonoxalatlösung.

L. Bertiaux [3] fällt Nickel plus Kobalt bei der Analyse von technischem Nickel aus einer mit NH_3 übersättigten salz-schwefelsauren Lösung mit 2—3 Amp., säuert alsdann den Elektrolyten an, neutralisiert mit NH_3, übersättigt mit 25 ccm desselben und fällt nun das Kupfer auf den Kobaltnickelniederschlag. Dieser wird nun in HNO_3 gelöst und das Kupfer mit 1 Amp. gefällt und bestimmt. Die Trennung und Bestimmung von Kobalt aus dem verbleibenden Bade erfolgt nach wiederholter Fällung als komplexes Kaliumkobalt(III)-nitrit, Filtration und Lösung in HCl durch Elektrolyse aus dem ammoniakalischen Bade. Der Nickelgehalt ergibt sich aus der Differenz. Da Fe, Mn, Al, Mg und Ca aus dem zurückbleibenden Bade der Co + Ni + Cu-Fällung zu bestimmen sind, so erfolgt diese offenbar in Gegenwart ausgefällter Hydroxyde von Fe, Al und evtl. Mn.

Eine ausführliche Beschreibung der Kobalt- und Nickelbestimmung in Kobaltstählen geben G. E. F. Lundell und J. J. Hoffmann [4] unter Berücksichtigung von Wolfram, Chrom und Vanadin.

Chromnickelstahl.

(Trennung von Ni, Cu, Mn, Cr und Fe.)

2,5—5 g Bohrspäne werden zunächst wie Nickelstahl (S. 410) behandelt. Die vom Eisen befreite ätherhaltige, salzsaure Lösung enthält neben kleinen Mengen Eisen das Nickel, Chrom, Mangan und Kupfer. Man vertreibt den Aether durch gelindes Erwärmen

[1] Zeitschr. angew. Chem. 39, 640 (1926).
[2] Chem. Ztg. 37, 1106 (1913).
[3] Ann. Chim. anal. appl. 18, 377 (1913); Chem. Zentralbl. 1913 II, 2166.
[4] Journ. Ind. Eng. Chem. 13, 540 (1921), Chem. Zentralbl. 1921 IV, 684.

und leitet in die heiße salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang ein. Das erhaltene Kupfer(II)sulfid wird abfiltriert und entweder geglüht oder einfacher elektrolytisch in Kupfer übergeführt.

Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und in eine Elektrolysierschale gebracht, in der man vorher 10 g Ammoniumoxalat gelöst hatte. Man erhitzt auf 80° und elektrolysiert mit einer Stromstärke von 6,5—7 Amp. bei einer Spannung von 5,3 Volt. Letztere steigt während des Versuches auf 7 Volt. Bei einer Bewegung der Scheibenanode von 600 Touren pro Minute dauert die Abscheidung des Nickels 50 Minuten. Während der Elektrolyse scheidet sich das Mangan als Superoxyd an der Anode ab[1]). Dasselbe bleibt jedoch nicht daran haften, sondern schwimmt in der Flüssigkeit herum und verursacht zum Schluß ein lebhaftes Schäumen.

Die vom Nickel getrennte Lösung wird nach dem Konzentrieren in eine zweite Platinschale filtriert und das Chrom bei 60° mit einer Stromstärke von 5 Amp. bei einer Spannung von 6,3—9 Volt in 50 Minuten vollkommen oxydiert, wobei im Gegensatz zur Nickelbestimmung die Schale als Anode dient[2]). Man bringt die Lösung in ein Becherglas und fällt die Chromsäure nach dem Ansäuren mit Essigsäure durch Bleiacetat.

Das so erhaltene Bleichromat setzt sich schnell zu Boden, so daß es nach $^1/_4$ Stunde filtriert werden kann. Das Bleichromat wird vor dem Wägen bei 110° getrocknet.

Der Nickelniederschlag, welcher außer dem zurückbleibenden Eisen noch etwas Mangan enthält, wird in Salpetersäure gelöst und mit Hilfe der berechneten Menge Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt. Man entfernt hierauf Eisen und Mangan durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, wiederholt die Fällung und bestimmt im Filtrat das Nickel nach Nr. 5 oder 6, Tabelle 62 (S. 231) in 20 Minuten.

Die nach diesem Verfahren resultierenden Werte stimmen mit den nach rein chemischen Methoden erhaltenen gut überein.

Die Analyse dauert etwa 8 Stunden.

[1]) Das Mangan(IV)oxyd schließt nur Spuren von Nickel ein.

[2]) Die Nachoxydation des Chroms läßt sich auch zweckmäßig mit den Elektroden NN_1 vornehmen.

Mangansilicid (Manganstahl).

(Trennung von Si, Fe und Mn.)

Nach Versuchen von A. Fischer in Gemeinschaft mit W. Reißmann[1]) kann man folgendermaßen verfahren. 0,3—0,5 g des Silicids werden in einer Platinschale nach dem Anfeuchten durch Wasser mit einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und etwas Salpetersäure versetzt und nach Beendigung der Einwirkung schwach erwärmt, worauf man die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Verjagen der Fluorwasserstoff- und Salpetersäure eindampft und schließlich auf dem Sandbade eintrocknet.

Die Sulfate werden in Wasser gelöst und das Eisen als basisches Acetat durch doppelte Fällung entfernt, indem man zur Lösung des Eisenniederschlages Salpetersäure in möglichst kleiner Menge verwendet. Schwefelsäure greift nämlich das basische Eisenacetat nur schwer an und Salzsäure ist mit Rücksicht auf die sich anschließende Manganelektrolyse zu vermeiden. Die in einer Platinschale gesammelten Filtrate werden nach dem Konzentrieren unter Zusatz von Chromalaun und Essigsäure nach Tabelle 69 (S. 251) elektrolysiert. Trotz der Gegenwart der Salpetersäureionen ist das innerhalb 30 Minuten abgeschiedene Mangan(IV)oxyd dicht und festhaftend. Zur Bestimmung des Eisens kann man das basische Eisen(III)acetat in Oxalsäure lösen, die Lösung durch Ammoniak neutralisieren und das Eisen nach Tabelle 59 (S. 222) in 35 Minuten abscheiden. Die Dauer der Analyse beträgt etwa 5 Stunden.

Bleierz.

(Bestimmung von Pb.)

Man löst 0,5—1 g des Bleierzes, das nach S. 242 und 368 nur geringe Mengen Arsen enthalten darf, in 20—30 ccm konz. Salpetersäure[2]). Die Lösung wird mit heißem Wasser verdünnt, unter Filtration in eine gewogene Platinschale gebracht und das Blei als Superoxyd nach Nr. 2 oder 6, Tabelle 68 (S. 247) in 15 oder 25 Minuten abgeschieden. Die abfiltrierte Kieselsäure ist bei sulfidischen Erzen mit Ammoniumacetat zu extrahieren, der Auszug auf Blei zu prüfen und eventuell der Hauptlösung hinzuzugeben. Die in dieser Weise ausgeführte Bleibestimmung dauert 50—60 Minuten.

---

[1]) A. Fischer und W. Reißmann, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

[2]) Vgl. A. Classen, Ausgew. Methoden d. anal. Chem. 1901, Bd. I, S. 38.

L. R. Raymond[1]) löst das Erz in einem 100 ccm Becherglas in 15—20 ccm HNO_3 (1,4), erwärmt bis die nitrosen Gase vertrieben sind, fügt 15 ccm einer Lösung von 500 ccm NH_4OH (0,9) und 1 l gesättigter und filtrierter Lösung von NH_4NO_3 des Handels hinzu, kocht, um etwa gebildetes $PbSO_4$ zu lösen, verdünnt bis fast auf 100 ccm und elektrolysiert an stark sandgeblasener Anode mit 2 Amp. während 2 Stunden bei gelegentlichem Umrühren. Es können bis zu 0,25 g PbO_2 gefällt werden. Die Anode wird zuerst mit Wasser gewaschen, dann in Alkohol getaucht und über einer Spirituslampe getrocknet. Bei Erzen mit weniger als 5 % Pb verwendet Raymond den doppelten, bei solchen mit 5—20 % Pb den einfachen, bei 20—30 % Pb den halben und bei über 30 % Pb ein Drittel des theoretischen Faktors von 0,8661.

Bei As- und viel Mn-haltigen Erzen wird die Lösung derselben durch Abrauchen mit H_2SO_4 in eine schwefelsaure übergeführt, das $PbSO_4$ unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen filtriert und gewaschen. Filter + Niederschlag werden in einem 100 ccm Becher mit 15—20 ccm HNO_3 gekocht, bis das Filter zerfallen ist und dann wie oben elektrolysiert.

Inwieweit das Verfahren die beanspruchte Genauigkeit besitzt, geht aus den Angaben nicht hervor.

Bleischlacken.

(Bestimmung von Pb.)

Zur Bleibestimmung in Bleischlacken werden nach J. G. Fairchild (v) 5 g in Salpeterschwefelsäure im Kjeldahlschen Kolben gelöst und einige Zeit erwärmt, die kalte Lösung filtriert, der Niederschlag in einen Kolben gespült und mit Ammonacetat gelöst. 100 ccm des auf 500 ccm gebrachten Filtrates werden mit H_2O und 30 ccm HNO_3 (1,42) auf 200 ccm verdünnt und mit 0,25 Amp., 2—2,5 Volt $1\frac{1}{2}$ Stunden und dann $\frac{1}{2}$ Stunde mit 0,5 Amp. bei 50—60° elektrolysiert. Die Zylinderanode hat 25 qcm, die Kathode 12 qcm Oberfläche.

L. Bertiaux (w) löst 5 g Zinnschlacken und in analoger Weise Blei-Zinn- und Bleischlacken durch Schmelzen mit Soda-Schwefel. Die Lösung der Schmelze wird so verdünnt, daß man in aliquoten Teilen 1 g Substanz hat. Nach Zusatz von 15 g Ammonsulfat wird zur Trockne verdampft, durch tropfenweisen Zusatz von HNO_3 zersetzt und mit 5 ccm H_2SO_4 wiederum bis zum Verschwinden der Schwefelsäuredämpfe eingetrocknet. Der Rückstand wird mit Wasser und 30 ccm HCl auf-

[1]) Chemist-Analyst **40**, 3 (1923); Chem. Zentralbl. **1924** I, 1241.

genommen, 30 g Ammonoxalat hinzugefügt, in der Hitze gelöst und zur Zinnfällung bei 40° mit 1—3 Amp. nach Hollard und Bertiaux[1]) elektrolysiert.

Zur Bleibestimmung wird der Rückstand der Schmelzlösung mit 100 ccm einer Lösung enthaltend 10 g Kupfer als Nitrat, 40 ccm NH_3 (0,923) und 67 ccm HNO_3 (1,332) ½ Stunde erhitzt, filtriert und das Filtrat bei 300 ccm Volumen mit 0,3 Amp. elektrolysiert.

Bleifarben.

(Bestimmung von Pb und Trennung von Cr.)

Die Bleibestimmung erfolgt in Bleifarben nach Utz (x) wie folgt:

Bleiweiß: 0,1 g in 10 ccm HNO_3 und 40 ccm H_2O lösen und ¼ Stunde an Netzelektroden unter beständigem Rühren bei 60—65° elektrolysieren. Anode ohne Stromunterbrechung mit Wasser waschen, bei 200° trocknen und wägen oder wie S. 244 als PbO auswägen.

Massicot und Bleichromat werden in gleicher Weise behandelt.

Mennige wird zunächst mit verdünnter Salpetersäure behandelt und dann durch Zusatz von wenig H_2O_2 oder Formaldehyd (40%ig) ganz in Lösung gebracht. Die Elektrolysen erfolgen je nach der angewandten Temperatur mit 0,05—1,5 Amp.

Zur Trennung von Blei und Chrom, wie sie die Analyse von Chromgelb und anderen Mineralfarben erheischt, verwenden J. Milbauer und J. Šetlik (y) doppelte, kreisrunde netzartige Kathoden, ähnlich den Anoden der Hildebrandschen Zelle (siehe S. 99) und elektrolysieren mit 0,1—1,5 Amp. bei 1,5—2,7 Volt. Das auf die mattierte Schale gefällte Peroxyd wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird eingedickt, mit NH_3 neutralisiert und das gefällte Chromhydroxyd als Cr_2O_3 gewogen. 0,3 g Malerfarben werden in einem Gemisch von 20 ccm HNO_3 (1,4) und 15 ccm $HClO_4$ (1,12 pro anal. Merck) unter Erhitzen gelöst und nach Verdünnen auf etwa 150 ccm elektrolysiert. Zur Beschleunigung der Elektrolyse wird die Kathode in schnelle Rotation versetzt.

Wismuterze und -produkte.

Die Erfolge der elektrolytischen Trennung Blei-Wismut haben K. Seel (z) (siehe auch S. 324) veranlaßt, das Verfahren auch auf Wismuterze und -produkte auszudehnen.

[1]) „Analyse des métaux par électrolyse" 1919, 3. Aufl., S. 82.

0,5—1 g Erz werden in Königswasser gelöst, zur Trockne verdampft, mit HCl und H_2O aufgenommen und von der Gangart abfiltriert. Man fällt mit H_2S, filtriert und zieht gründlich mit warmem Natriumpolysulfid aus. Den filtrierten und mit schwefelammonhaltigem Wasser ausgewaschenen Niederschlag spritzt man vom Filter in ein Becherglas, löst die Reste auf dem Filter in Bromwasser und läßt nach Zusatz von starker HNO_3 in der Wärme stehen. Die Lösung filtriert man dekantierend von dem noch stark wismuthaltigen Schwefel und kocht diesen mit starker HNO_3 so lange gründlich aus, bis er vollkommen gelb erscheint; nach Verdünnen mit H_2O wird er abfiltriert. Im Filtrat befinden sich nun Wismut, Blei, Kupfer und Silber, die beiden letzteren meist in geringeren Mengen. Cadmium und Quecksilber bleiben unberücksichtigt, da sie praktisch so gut wie gar nicht in Frage kommen. Von den vier vorgenannten Metallen werden nun Wismut und Blei durch Fällen mit Ammoniak und Ammonkarbonat von Silber und Kupfer getrennt, welch letztere in Lösung bleiben. Die Fällung ist bei viel Kupfer zu wiederholen. Die abfiltrierten basischen Karbonate von Blei und Wismut spritzt man vom Filter gleich in die Elektrolysierzelle und löst die auf dem Filter verbliebenen Reste mit heißer HNO_3, die man sich aus 7—10 ccm HNO_3 (1,4) durch Verdünnen mit Wasser herstellt. Sollte sich der Niederschlag nicht glatt lösen, so dampfe man zur Trockne und nehme mit 7—10 ccm HNO_3 (1,4) auf.

Nach Zugabe einer wässerigen Lösung von 5 g Traubenzucker verdünnt man auf 180—200 ccm, erwärmt bis nahe zum Sieden und elektrolysiert wie S. 324 angegeben. Die freie Salpetersäure kann also bis zu 4,5 % betragen. Ein rasches Auswechseln des salpetersauren Elektrolyten mit der Waschflüssigkeit ist unbedingt erforderlich. Man kann auch die freie Säure zuvor etwas abstumpfen.

Oxychlorid. Man löst 0,5 g in starker Salzsäure und verfährt nach Filtration des Unlöslichen wie oben.

Von Rohwismut werden 0,5 g in HNO_3 gelöst, unter Salzsäurezusatz eingedampft, mit Salzsäure und Wasser wieder aufgenommen und wie oben verfahren.

Zinnhaltige Wismutrückstände löst man nicht in Säure, da die Zinnsäure hartnäckig Wismut zurückhält. Man schmelzt mit Sodaschwefelmischung, löst in Wasser, filtriert und kann die zurückbleibenden Sulfide nach Lösen in Königswasser, wie beim Erz beschrieben, weiter trennen und isolieren.

Sachregister.

Bei Trennung zweier Metalle voneinander sehe man bei beiden Metallen im Register nach.

Autorenregister.

Die chemische Analyse

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachmänner herausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

o. ö. Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

I. Bd. **Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. **J. Schmidt.** Lex. 8⁰. 1907. geh. 3.45; geb. 5.85.

II. Bd. **Die Untersuchungsmethoden des Zinkes unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze.** Von Direktor Dipl.-Ing. **H. Nissenson.** Lex. 8⁰. 1907. geh. 4.60; geb. 7.—.

III. Bd. **Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. **W. Herz.** Zweite, vollständig umgearbeitete Auflage, zugleich dritte Auflage des Leitfadens der theoretischen Chemie desselben Verfassers. Mit 31 Abbildungen. Lex. 8⁰. 1923. geh. 10.—; geb. 12.40.

IV./V. Bd. **Elektroanalytische Schnellmethoden.** Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode. Von Prof. Dr.-Ing. **A. Fischer.** Zweite neubearbeitete Auflage von Prof. Dr. **A. Schleicher.** Mit 45 Abbildungen und 136 Tabellen. Lex. 8⁰. 1926. geh. 24.—; geb. 26.40.

VI. Bd. **Die Untersuchung von Eisengallustinten.** Von Prof. Dr. **F. W. Hinrichsen.** Mit 7 Abbildungen und 33 Tabellen. Lex. 8⁰. 1909. geh. 5.10; geb. 7.50.

VII. Bd. **Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds.** Von Dr. **L. Birckenbach.** Lex. 8⁰. 1909. geh. 5.10; geb. 7.50.

VIII./IX. Bd. **Methoden zur Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen.** Von Direktor Dr. **Kurt Teichert.** Mit Abbildungen und Tabellen. Lex. 8⁰. Die zweite Auflage erscheint Ende 1926.

X. Bd. **Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen.** Von Prof. Dr. **L. Moser.** Lex. 8⁰. 1909. geh. 4.60; geb. 7.—.

XI./XII. Bd. **Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie.** I. Allgemeiner Teil. Von Privatdozent Dr. **Gertrud Woker.** Lex. 8⁰. 1910. geh. 23.—; geb. 26.30.

XIII. Bd. **Stand und Wege der analytischen Chemie.** Von Prof. Dr. **Wilhelm Böttger.** Lex. 8⁰. 1911. geh. 2.10; geb. 3.90.

XIV./XV. Bd. **Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren.** Ceriterden, Yttererden, Zirkonerde und Thorerde, Titansäure, Niobsäure und Tantalsäure. Von Prof. Dr. **R. J. Meyer** und Privatdoz. Dr. **O. Hauser.** Mit 14 Abbildungen und 31 Tabellen. Lex. 8⁰. 1912. geh. 11.60; geb. 14.60.

XVI. Bd. **Die Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts und ihre Trennung von den anderen Elementen.** Von Prof. Dr. **H. Grossmann.** Lex. 8⁰. 1913. geh. 5.80; geb. 7.80.

XVII./XVIII. Bd. **Die Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns und ihre Trennung von den anderen Elementen.** Von Prof. Dr. **H. Wölbling.** Lex. 8⁰. 1914. geh. 15.20; geb. 17.60.

XIX./XX. Bd. **Der Nachweis organischer Verbindungen.** Ausgewählte Reaktionen und Verfahren. Von Prof. Dr. **L. Rosenthaler.** Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit einer Spektraltafel. Lex. 8⁰. 1923. geh. 39.60; geb. 42.60.

XXI./XXII. Bd. **Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie.** Von Privatdozent Dr. **Gertrud Woker.** II. Spezieller Teil. Erste Abteilung: **Anorganische Katalysatoren.** Mit 13 Abbildungen. Lex. 8⁰. 1915. geh. 32.30; geb. 35.—.

XXIII./XXIV. Bd. **Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie.** Von Privatdozent Dr. **Gertrud Woker.** II. Spezieller Teil. Zweite Abteilung: **Biologische Katalysatoren.** 1. Hälfte: **Hydrolysierende Fermente.** Mit 4 Abbildungen. Lex. 8⁰. 1924. geh. 22.80; geb. 25.20.

Demnächst werden erscheinen:

XXV. Bd. **Die Jodzahl-Schnellmethode und die Überjodzahl der Fette.** Die Aktivierung des Jods durch Wasser. Von Prof. Dr. **B. M. Margosches.** Unter Mitwirkung von Ing. Dr. Ludwig Friedmann und Ing. Lisbeth Herrmann-Wolf (ca. 14 Druckbogen).

XXVI./XXVII. Bd. **Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie.** Von Privatdoz. Dr. **Gertrud Woker.** II. Spezieller Teil. Zweite Ab-